

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): YOSHIDA, Hiroshi et al.

Application No.:

Group:

Filed: December 5, 2001

Examiner:

For: POLYMER GEL ELECTROLYTE, SECONDARY CELL, AND ELECTRICAL  
DOUBLE-LAYER CAPACITOR



L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents  
Box Patent Application  
Washington, D.C. 20231

December 5, 2001  
0171-0802P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-371277	12/06/00

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By:

  
GERALD M. MURPHY, JR.

Reg. No. 28,977

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment  
(703) 205-8000  
/sll

YOSHIDA, Hiroshi et al.  
December 5, 2001  
BSKB, LLP  
(703) 205-2000  
0171-0802P  
1 of 1

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-371277

出 願 人

Applicant(s):

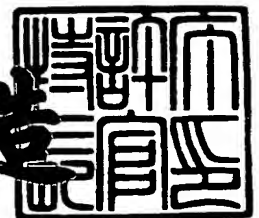
日清紡績株式会社



2001年 8月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3079411

【書類名】 特許願

【整理番号】 12618

【提出日】 平成12年12月 6日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡績株式会社  
研究開発センター内

【氏名】 吉田 浩

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡績株式会社  
研究開発センター内

【氏名】 畑 紀美代

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡績株式会社  
研究開発センター内

【氏名】 圓尾 龍哉

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡績株式会社  
研究開発センター内

【氏名】 佐藤 貴哉

【特許出願人】

【識別番号】 000004374

【氏名又は名称】 日清紡績株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【選任した代理人】

【識別番号】 100107733

【弁理士】

【氏名又は名称】 流 良広

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子ゲル電解質及び二次電池並びに電気二重層キャパシタ

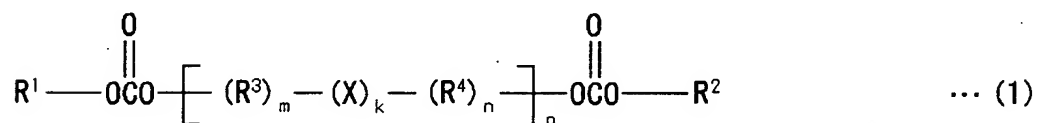
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子内にカーボネート構造を 2 個以上有する可塑剤と電解質塩とを含む電解質液と、マトリックス高分子とを含有することを特徴とする高分子ゲル電解質。

【請求項 2】 分子内にカーボネート構造を 2 個以上有する可塑剤と、電解質塩と、マトリックス高分子とからなる請求項 1 記載の高分子ゲル電解質。

【請求項 3】 上記分子内にカーボネート構造を 2 個以上有する可塑剤が下記一般式 (1) で表される化合物である請求項 1 又は 2 記載の高分子ゲル電解質。

【化 1】

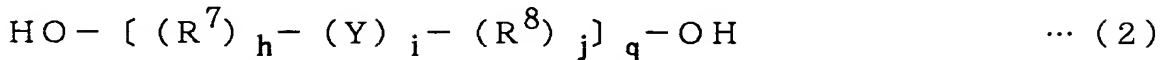


〔式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は同一又は異種の炭素数 1～10 の非置換又は置換の一価炭化水素基、 $R^3$ 及び $R^4$ は同一又は異種の炭素数 1～20 の非置換又は置換の二価炭化水素基を示し、これら $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ のいずれか 2 個の基が環を形成していても構わない。X は  $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{CONR}^5-$ 、 $-\text{NR}^6\text{CO}-$  ( $R^5$ 、 $R^6$  は水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を示す)、 $-\text{O}-$  又はアリーレン基を示し、 $m$ 、 $n$ 、 $k$ 、 $p$  はそれぞれ 0 又は 1～10 の整数である。〕

【請求項 4】 上記一般式 (1) で表される分子内にカーボネート構造を 2 個以上有する可塑剤の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されている請求項 3 記載の高分子ゲル電解質。

【請求項 5】 マトリックス高分子が、(A) 分子中に少なくとも 1 個の (メタ) アクリロイル基とヒドロキシル基とを有する不飽和アルコールと、(B) 下記一般式 (2) で示されるポリオール化合物と、(C) ポリイソシアネート化合物と、必要に応じて (D) 鎖延長剤とを反応させてなる不飽和ポリウレタン化

合物である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の高分子ゲル電解質。



〔式中、 $\text{R}^7$  及び  $\text{R}^8$  は同一又は異種のアミノ基、ニトロ基、カルボニル基又はエーテル基を含有していてもよい炭素数 1 ～ 10 の二価炭化水素基を示し、 $\text{Y}$  は  $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{NR}^9\text{CO}-$  ( $\text{R}^9$  は水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す)、 $-\text{O}-$  又はアリーレン基を示し、 $h$ 、 $i$ 、 $j$  はそれぞれ 0 又は 1 ～ 10、 $q$  は 1 以上の整数を示す。〕

【請求項 6】 マトリックス高分子が相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の高分子ゲル電解質。

【請求項 7】 相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料が、ヒドロキシアルキル多糖類誘導体、ポリビニルアルコール誘導体、又はポリグリシドール誘導体と、架橋可能な官能基を有する化合物とを含み、該架橋可能な官能基を有する化合物の一部若しくは全部が請求項 5 記載の不飽和ポリウレタン化合物である請求項 6 記載の高分子ゲル電解質。

【請求項 8】 マトリックス高分子が下記一般式 (3) で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の高分子ゲル電解質。

【化 2】



(式中、 $r$  は 3 ～ 5、 $s$  は 5 以上の整数を示す。)

【請求項 9】 マトリックス高分子がフッ素系高分子材料である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の高分子ゲル電解質。

【請求項 10】 電解質塩が、アルカリ金属塩、4 級アンモニウム塩、4 級ホスホニウム塩及び遷移金属塩から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項記載の高分子ゲル電解質。

【請求項 1 1】 正極と負極と電解質とを含む二次電池において、上記電解質として請求項 1 乃至 1 0 のいずれか 1 項記載の高分子ゲル電解質を用いることを特徴とする二次電池。

【請求項 1 2】 負極がリチウム、リチウム合金、又はリチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料を負極活物質として含む請求項 1 1 記載の二次電池。

【請求項 1 3】 正極が導電性高分子、金属酸化物、金属硫化物、又は炭素材料を正極活物質として含む請求項 1 1 又は 1 2 記載の二次電池。

【請求項 1 4】 一对の分極性電極間に電解質を介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記電解質として請求項 1 乃至 1 0 のいずれか 1 項記載の高分子ゲル電解質を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 1 5】 分極性電極が、メソフェーズピッチ系炭素材料、PAN 系炭素材料、気相成長系炭素材料、レーヨン系炭素材料又はピッチ系炭素材料をアルカリ金属化合物を用いてアルカリ賦活した後、粉碎して得られる活性炭を含む請求項 1 4 記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高沸点、難燃性の可塑剤を固体化させた新規な高分子ゲル電解質及びこの高分子ゲル電解質を用いた二次電池並びに電気二重層キャパシタに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、リチウム二次電池に代表される非水電解液系二次電池が高電圧、高エネルギー密度という点から注目されている。この場合、非水電解液に使用される溶媒としては、高誘電率及び高粘性のプロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、γ-ブチロラクトン（GBL）等の環状炭酸エステル若しくはラクトンと、低粘性のジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）等の鎖状炭酸エステル又は 1, 2-ジメトキシエタン（DME）、ジグリム、ジオキソラン等のエーテルなどを混合した溶媒が用いられてい

る。

【0003】

しかしながら、更なる高エネルギー密度化及び高出力密度化を達成するためにはより一層の難燃化、不燃化等の安全性を向上させることが必須であり、従来の低引火点の可燃性非水電解液ではこれらの問題を解決することは極めて困難である。

【0004】

このため、難燃性のリン酸エステル類を電解液に添加する方法（特開平4-184870号公報、特開平8-88023号公報）、アルキレンカーボネート類、ハロゲン化アルキレンカーボネート類を電解液に添加する方法（特開平9-306542号公報、特開平9-312171号公報、特開平10-251401号公報、特開平12-260467号公報）などが提案されているが、これらの電解液を用いた電池及び電気二重層キャパシタは、支持電解質塩が溶解し難く、イオン導電性が低い、また、外部への液漏れ又は電極物質の溶出などの不具合が発生しやすく、長期信頼性に問題がある。

【0005】

これに対して、固体電解質を用いた電池及び電気二重層キャパシタは上記のような問題がないと共に、薄型化することも容易であるという利点がある。

【0006】

一方、ポリエチレンオキシドに金属塩及び非プロトン性溶剤からなる電解液を含浸した高分子ゲル電解質を用いることにより、イオン伝導度が改善されることが提案されている（米国特許第4792504号公報）が、この高分子ゲル電解質はイオン伝導度及び膜強度の点で十分なものではなかった。かかる問題点を解決するために、特開平6-187822号公報にはウレタン結合を有するオキシアルキレン基を含有する（メタ）アクリレートモノマー混合物を用いた重合体と電解質とからなる複合体を用いたイオン伝導性の高分子固体電解質が提案されている。

【0007】

しかしながら、比較的低い引火点を有し、可燃性である非水電解液をゲル化さ

せる系では溶媒の揮発やゲル化のための使用温度範囲の制約が非水電解液と同様にある上に、電解質の製造上や電池及び電気二重層キャパシタの安全面の問題がある。

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、第1に、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の特性を損なうことなく難燃性を有し、使用温度範囲及び安定電圧範囲が広く、常温及び低温下で高イオン伝導度を有する新規な高分子ゲル電解質を提供することを目的とする。

【0009】

また、本発明は、第2に、上記本発明の高分子ゲル電解質を使用することにより、高容量、高電流で作動でき、使用温度範囲が広く、安全性に優れた二次電池を提供することを目的とする。

【0010】

更に、本発明は、第3に、上記本発明の高分子ゲル電解質を使用することにより、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、使用温度範囲が広く、安全性に優れた電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、分子内にカーボネート構造を2個以上有する可塑剤と電解質塩とを含む電解質液と、マトリックス高分子とを含有する高分子ゲル電解質を二次電池及び電気二重層キャパシタの電解質として使用することにより、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の特性を損なうことなく、難燃性と常温及び低温下で高イオン伝導性を有し、使用温度範囲及び安定電圧範囲が広い高性能な二次電池及び電気二重層キャパシタが得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0012】

即ち、本発明は、下記の高分子ゲル電解質及び二次電池並びに電気二重層キャパシタを提供する。

請求項1：

分子内にカーボネート構造を2個以上有する可塑剤と電解質塩とを含む電解質液と、マトリックス高分子とを含有することを特徴とする高分子ゲル電解質。

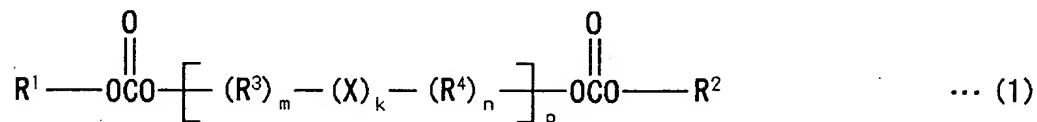
請求項2：

分子内にカーボネート構造を2個以上有する可塑剤と、電解質塩と、マトリックス高分子とからなる請求項1記載の高分子ゲル電解質。

請求項3：

上記分子内にカーボネート構造を2個以上有する可塑剤が下記一般式(1)で表される化合物である請求項1又は2記載の高分子ゲル電解質。

【化3】



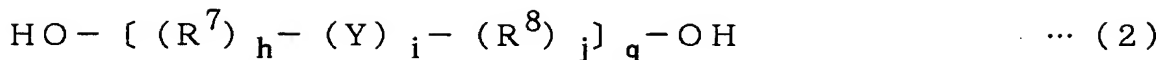
〔式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は同一又は異種の炭素数1～10の非置換又は置換の一価炭化水素基、 $R^3$ 及び $R^4$ は同一又は異種の炭素数1～20の非置換又は置換の二価炭化水素基を示し、これら $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。Xは $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CONR^5-$ 、 $-NR^6CO-$  ( $R^5$ 、 $R^6$ は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す)、 $-O-$ 又はアリーレン基を示し、 $m$ 、 $n$ 、 $k$ 、 $p$ はそれぞれ0又は1～10の整数である。〕

請求項4：

上記一般式(1)で表される分子内にカーボネート構造を2個以上有する可塑剤の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されている請求項3記載の高分子ゲル電解質。

請求項5：

マトリックス高分子が、(A)分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基とヒドロキシル基とを有する不飽和アルコールと、(B)下記一般式(2)で示されるポリオール化合物と、(C)ポリイソシアネート化合物と、必要に応じて(D)鎖延長剤とを反応させてなる不飽和ポリウレタン化合物である請求項1乃至4のいずれか1項記載の高分子ゲル電解質。



[式中、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^8$ は同一又は異種のアミノ基、ニトロ基、カルボニル基又はエーテル基を含有していてもよい炭素数1～10の二価炭化水素基を示し、 $\text{Y}$ は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{NR}^9\text{CO}-$  ( $\text{R}^9$ は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す)、 $-\text{O}-$ 又はアリーレン基を示し、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ はそれぞれ0又は1～10、 $q$ は1以上の整数を示す。]

請求項6：

マトリックス高分子が相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料である請求項1乃至4のいずれか1項記載の高分子ゲル電解質。

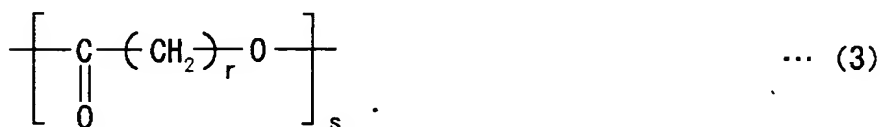
請求項7：

相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料が、ヒドロキシアルキル多糖類誘導体、ポリビニルアルコール誘導体、又はポリグリシドール誘導体と、架橋可能な官能基を有する化合物とを含み、該架橋可能な官能基を有する化合物の一部若しくは全部が請求項5記載の不飽和ポリウレタン化合物である請求項6記載の高分子ゲル電解質。

請求項8：

マトリックス高分子が下記一般式(3)で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂である請求項1乃至4のいずれか1項記載の高分子ゲル電解質。

【化4】



(式中、 $r$ は3～5、 $s$ は5以上の整数を示す。)

請求項9：

マトリックス高分子がフッ素系高分子材料である請求項1乃至4のいずれか1項記載の高分子ゲル電解質。

請求項10：

電解質塩が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩及び

遷移金属塩から選ばれる少なくとも1種である請求項1乃至9のいずれか1項記載の高分子ゲル電解質。

請求項11：

正極と負極と電解質とを含む二次電池において、上記電解質として請求項1乃至10のいずれか1項記載の高分子ゲル電解質を用いることを特徴とする二次電池。

請求項12：

負極がリチウム、リチウム合金、又はリチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料を負極活物質として含む請求項11記載の二次電池。

請求項13：

正極が導電性高分子、金属酸化物、金属硫化物、又は炭素材料を正極活物質として含む請求項11又は12記載の二次電池。

請求項14：

一対の分極性電極間に電解質を介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記電解質として請求項1乃至10のいずれか1項記載の高分子ゲル電解質を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

請求項15：

分極性電極が、メソフェーズピッチ系炭素材料、PAN系炭素材料、気相成長系炭素材料、レーヨン系炭素材料又はピッチ系炭素材料をアルカリ金属化合物を用いてアルカリ賦活した後、粉碎して得られる活性炭を含む請求項14記載の電気二重層キャパシタ。

【0013】

本発明の高分子ゲル電解質は、分子内にカーボネート構造を2個以上有する可塑剤と電解質塩とを含む電解液と、これを疑似固体化するマトリックス高分子とを含有する。この場合、本発明の分子内にカーボネート構造を2個以上有する可塑剤は、蒸気圧が低く、難燃性に優れ、安全性が高いという利点を有する一方、支持電解質塩が溶解し難く、イオン導電性が低いという欠点を有するが、本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、高分子鎖自体に支持電解質塩を溶解、保持することができるマトリックス高分子と可塑剤とを組合わせて高分子ゲル電解質とする



ことにより、蒸気圧が低く、難燃性に優れ、高い安全性を有すると共に、イオン解離度が非常に大きく、常温及び低温下でも優れたイオン伝導性を有する高分子ゲル電解質が得られることを知見した。

【 0 0 1 4 】

また、本発明の高分子ゲル電解質を構成する可塑剤とマトリックス高分子との組合わせは、相互親和性が高く、ゲルからの離液、再溶解化等の不具合が発生せず、ゲルの物理的安定性が良好であり、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池等の二次電池及び電気二重層キャパシタの電解質として適したものである。

【 0 0 1 5 】

更に、本発明の高分子ゲル電解質を構成する可塑剤とマトリックス高分子との組合わせは、二次電池及び電気二重層キャパシタの両集電体間に使用するすべての高分子材料として適用可能であり、電解質膜だけに限られず、イオン導電性セパレータ、電極組成物のバインダーポリマーとしても好適なものである。

【 0 0 1 6 】

そして、本発明の高分子ゲル電解質を用いた二次電池は、高容量、高電流で作動でき、使用温度範囲が広く、安全性に優れたものであり、更に、本発明高分子ゲル電解質を用いた電気二重層キャパシタは、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、使用温度範囲が広く、安全性に優れた高性能なものである。

【 0 0 1 7 】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

＜本発明の高分子ゲル電解質＞

本発明の高分子ゲル電解質は、分子内にカーボネート構造を 2 個以上有する可塑剤と電解質塩とを含む電解液と、マトリックス高分子とを含有するものであり、この場合特に、分子内にカーボネート構造を 2 個以上有する可塑剤と、電解質塩と、マトリックス高分子とからなる高分子ゲル電解質（他の非水電解液を含まない）を用いることが電池及びキャパシタ容器内のガス発生防止、安全性の向上の点から好ましい。

【 0 0 1 8 】

ここで、分子内にカーボネート構造を 2 個以上有する可塑剤としては、二次電

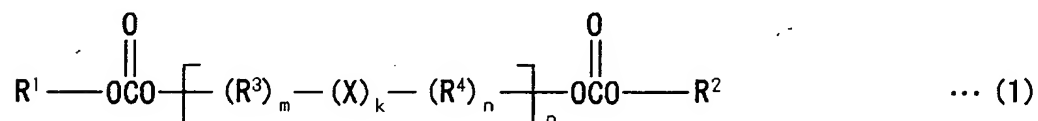
池及び電気二重層キャパシタの使用温度範囲で液体状であれば特に制限されないが、液粘度が低く、蒸気圧の低いものが好ましい。液粘度の高いものは工業的取り扱いが困難となり、イオン伝導性が低くなる。また、蒸気圧が高いものは、二次電池及び電気二重層キャパシタとして使用時に容器内でガスが発生し、安全性に問題が生じる。この場合、具体的には、使用温度は $-30 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で液体状であればよく、この使用温度範囲での液粘度が $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、特に $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $25^{\circ}\text{C}$ での蒸気圧は $10 \text{ mbar}$ 以下、特に $0 \sim 10 \text{ mbar}$ であることが好ましい。

## 【0019】

上記のような分子内にカーボネート構造を2個以上有する可塑剤としては、特に下記一般式(1)で示される化合物が好ましい。

## 【0020】

## 【化5】



## 【0021】

式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、同一又は異種の炭素数 $1 \sim 10$ 、好ましくは $1 \sim 8$ の非置換又は置換の一価炭化水素基を示し、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ペンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基、水酸基、 $\text{H}(\text{OR}^{10})_z$ -基( $\text{R}^{10}$ は炭素数 $2 \sim 5$ のアルキレン基、 $z$ は $1 \sim 100$ の整数)、アミノ基、アミノアルキル基、ホスホノ基などで置換したもの、例えば、シア

ノエチル基、シアノベンジル基、その他のアルキル基にシアノ基が結合した置換基、クロロメチル基、クロロプロピル基、ブromoエチル基、トリフロロプロピル基等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、 $R^1$ 、 $R^2$ の水素原子の一部又は全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子で置換したものが、難燃性の更なる向上を図ることができる点から好ましい。

## 【0022】

$R^3$ 及び $R^4$ は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基、NH基、 $N(CH_3)$ 基、 $N(C_2H_5)$ 基等の窒素含有基、 $SO_2$ 基等が介在してもよい同一又は異種の炭素数1～20の非置換又は置換の二価炭化水素基、特に炭素数1～8の直鎖状アルキレン基、炭素数6～18の脂環式基含有アルキレン基、炭素数6～18の芳香族基含有アルキレン基を示し、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基等のアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等のアリーレン基、ベンジレン基、フェニルエチレン基、フェニルプロピレン基等のアラルキレン基などが挙げられ、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子で置換したものが、難燃性の更なる向上を図ることができる点から好ましい。

## 【0023】

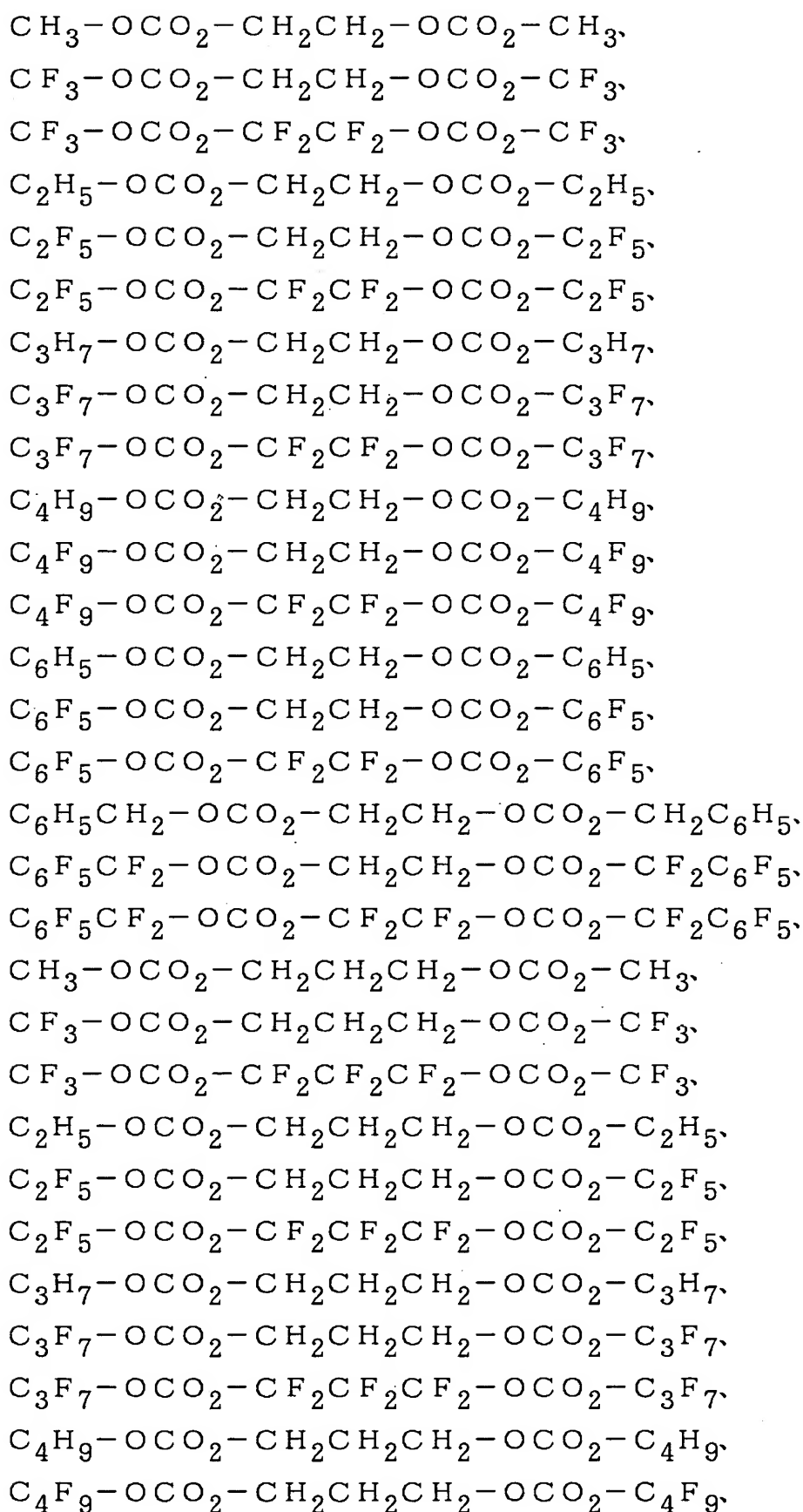
なお、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ から選ばれるいずれか2個の基が環を形成していても構わない。

## 【0024】

Xは $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CONR^5-$ 、 $-NR^6CO-$  ( $R^5$ 、 $R^6$ は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す)、 $-O-$ 又はフェニレン基等のアリーレン基を示し、m、n、k、pは0又は1～10の整数をそれぞれ示す。

## 【0025】

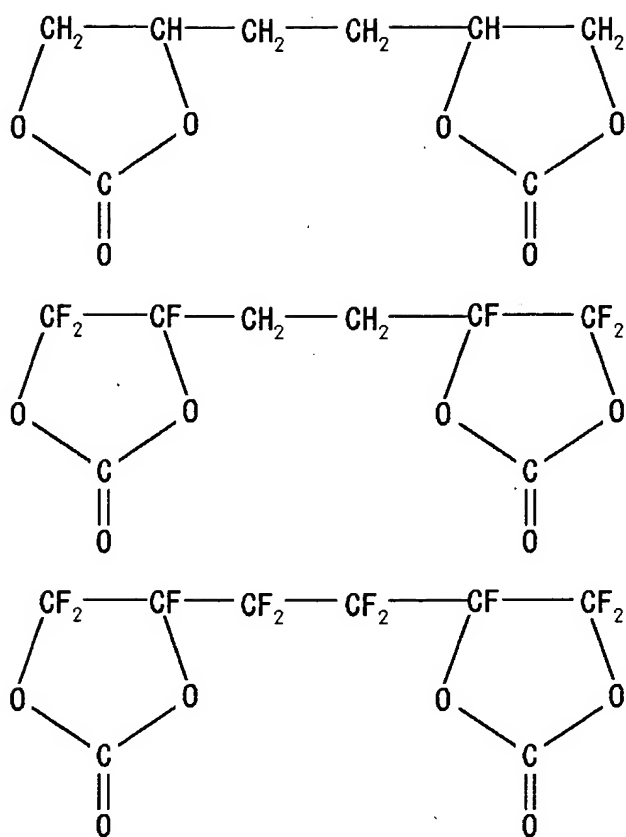
このような分子内にカーボネート構造を2個以上有する可塑剤としては、例えば下記式で示した化合物などが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることもできる。



$C_4F_9-OCO_2-CF_2CF_2CF_2-OCO_2-C_4F_9$ 、  
 $C_6H_5-OCO_2-CH_2CH_2CH_2-OCO_2-C_6H_5$ 、  
 $C_6F_5-OCO_2-CH_2CH_2CH_2-OCO_2-C_6F_5$ 、  
 $C_6F_5-OCO_2-CF_2CF_2CF_2-OCO_2-C_6F_5$ 、  
 $C_6H_5CH_2-OCO_2-CH_2CH_2CH_2-OCO_2-CH_2C_6H_5$ 、  
 $C_6F_5CF_2-OCO_2-CH_2CH_2CH_2-OCO_2-CF_2C_6F_5$ 、  
 $C_6F_5CF_2-OCO_2-CF_2CF_2CF_2-OCO_2-CF_2C_6F_5$ 、  
 $CH_3-OCO_2-CH_2CH_2OCH_2CH_2-OCO_2-CH_3$ 、  
 $CF_3-OCO_2-CH_2CH_2OCH_2CH_2-OCO_2-CF_3$ 、  
 $CF_3-OCO_2-CF_2CF_2OCF_2CF_2-OCO_2-CF_3$ 、  
 $C_2H_5-OCO_2-CH_2CH_2OCH_2CH_2-OCO_2-C_2H_5$ 、  
 $C_2F_5-OCO_2-CH_2CH_2OCH_2CH_2-OCO_2-C_2F_5$ 、  
 $C_2F_5-OCO_2-CF_2CF_2OCF_2CF_2-OCO_2-C_2F_5$ 、  
 $C_3H_7-OCO_2-CH_2CH_2OCH_2CH_2-OCO_2-C_3H_7$ 、  
 $C_3F_7-OCO_2-CH_2CH_2OCH_2CH_2-OCO_2-C_3F_7$ 、  
 $C_3F_7-OCO_2-CF_2CF_2OCF_2CF_2-OCO_2-C_3F_7$ 、  
 $C_4H_9-OCO_2-CH_2CH_2OCH_2CH_2-OCO_2-C_4H_9$ 、  
 $C_4F_9-OCO_2-CH_2CH_2OCH_2CH_2-OCO_2-C_4F_9$ 、  
 $C_4F_9-OCO_2-CF_2CF_2OCF_2CF_2-OCO_2-C_4F_9$ 、  
 $C_6H_5-OCO_2-CH_2CH_2OCH_2CH_2-OCO_2-C_6H_5$ 、  
 $C_6F_5-OCO_2-CH_2CH_2OCH_2CH_2-OCO_2-C_6F_5$ 、  
 $C_6F_5-OCO_2-CF_2CF_2OCF_2CF_2-OCO_2-C_6F_5$ 、  
 $C_6H_5CH_2-OCO_2-CH_2OCH_2CH_2CH_2-OCO_2-CH_2C_6H_5$ 、  
 $C_6F_5CF_2-OCO_2-CH_2OCH_2CH_2CH_2-OCO_2-CF_2C_6F_5$ 、  
 $C_6F_5CF_2-OCO_2-CF_2OCF_2CF_2CF_2-OCO_2-CF_2C_6F_5$

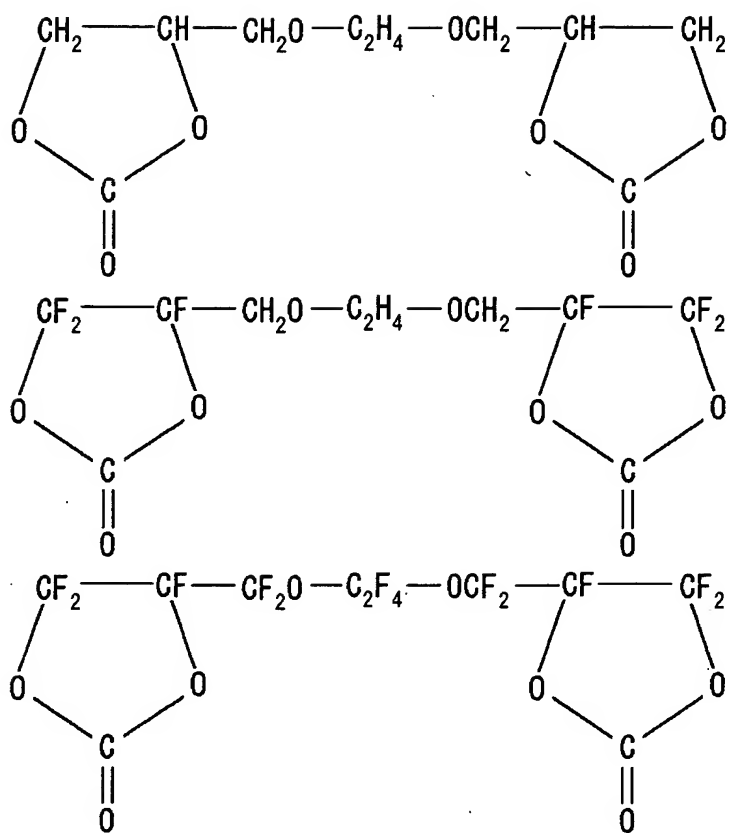
【0026】

【化 6】



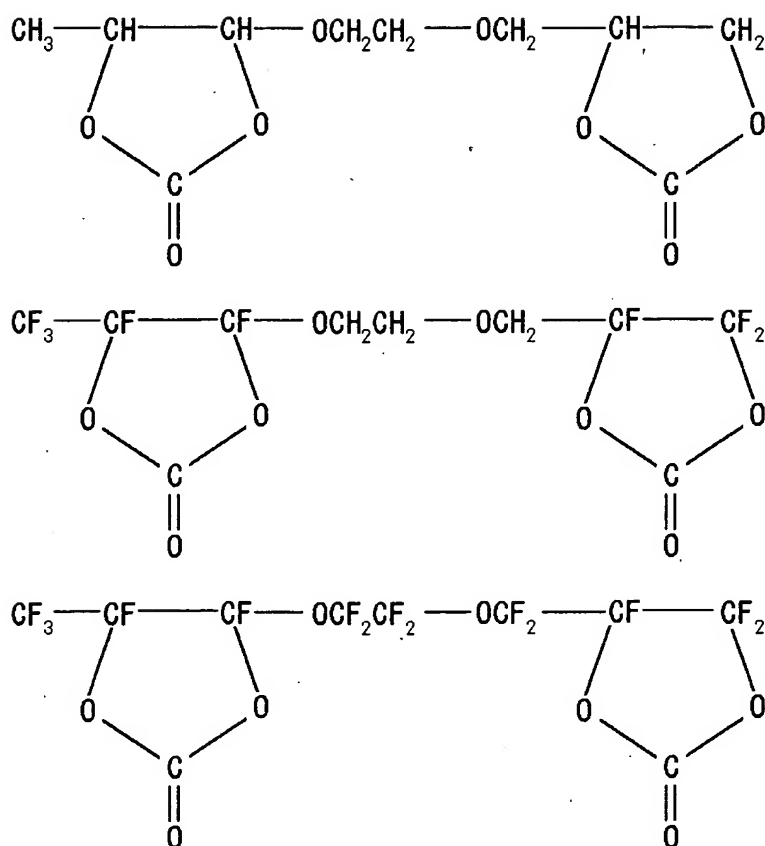
【0027】

【化 7】



【 0 0 2 8 】

【化 8】

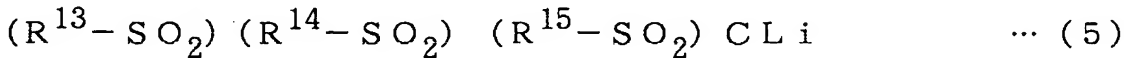
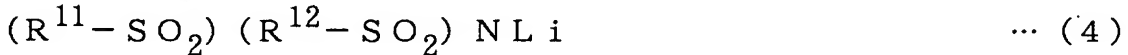


【0029】

本発明の電解液を構成する電解質塩としては、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ等に使用されるものであれば特に制限なく使用することができる。例えば、アルカリ金属塩、第4級アンモニウム塩等が挙げられる。アルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩が好ましい。具体的には、①4フッ化硼酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、下記一般式(4)で示されるスルホニルイミドのリチウム塩、下記一般式(5)で示されるスルホニルメチドのリチウム塩、酢酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム、安息香酸リチウム、p-トルエンスルホン酸リチウム、硝酸リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、4フェニル硼酸リチウム等のリチウム塩；②過塩素酸ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、4フッ化硼酸ナトリウム、6フッ化リン酸ナトリウム、トリフ



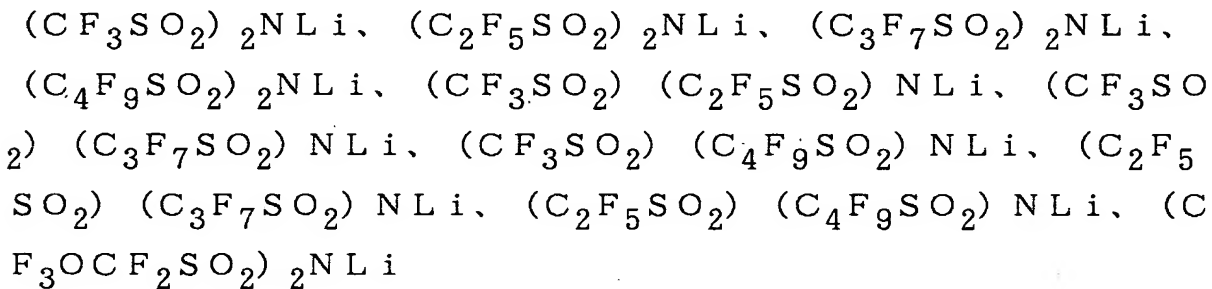
ルオロメタンスルホン酸ナトリウム、臭化ナトリウム等のナトリウム塩；③ヨウ化カリウム、4フッ化硼酸カリウム、6フッ化磷酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム等のカリウム塩が挙げられる。



〔式(4)，(5)中、 $R^{11} \sim R^{15}$ は、それぞれエーテル基を1個又は2個含有してもよい炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示す。〕

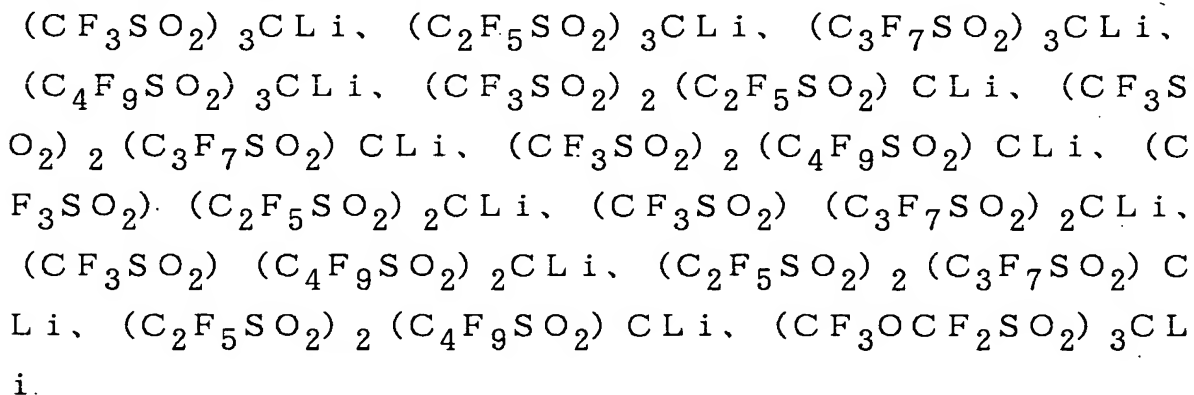
#### 【0030】

上記一般式(4)で示されるスルホニルイミドのリチウム塩としては、具体的には、下記式で表わされるものなどが挙げられる。



#### 【0031】

上記一般式(5)で示されるスルホニルメチドのリチウム塩としては、具体的には、下記式で表わされるものなどが挙げられる。



#### 【0032】

また、第4級アンモニウム塩としては、例えばテトラメチルアンモニウム／6フッ化磷酸塩、テトラエチルアンモニウム／6フッ化磷酸塩、テトラプロピルアンモニウム／6フッ化磷酸塩、メチルトリエチルアンモニウム／6フッ化磷酸塩

、テトラエチルアンモニウム／4フッ化硼酸塩、テトラエチルアンモニウム／過塩素酸塩等、若しくは鎖状アミジン類、環状アミジン類（イミダゾール類、イミダゾリン類、ピリミジン類、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノネン-5（DBN）、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7（DBU）等）、ピロール類、ピラゾール類、オキサゾール類、チアゾール類、オキサジアゾール類、チアジアゾール類、トリアゾール類、ピリジン類、ピラジン類及びトリアジン類、ピロリジン類、モルフォリン類、ピペリジン類、ピペラジン類等の4級塩などが挙げられる。

## 【0033】

これらの中でも、4フッ化硼酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、上記一般式（4）で示されるスルホニルイミドのリチウム塩及び上記一般式（5）で示されるスルホニルメチドのリチウム塩が特に高いイオン伝導度を示し、かつ熱安定性にも優れた電解質塩であるため好ましい。なお、これら電解質塩は1種を単独で又は2種以上を組合わせて使用することができる。

## 【0034】

また、電気二重層キャパシタの場合には、上記電解質塩以外にも、通常電気二重層キャパシタに用いられる電解質塩を用いることができるが、特に一般式： $R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}N^+$ 又は $R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}P^+$ （但し、 $R^{11}\sim R^{14}$ は互いに同一又は異なってもよい炭素数1～10のアルキル基である）等で示される第4級オニウムカチオンと、 $BF_4^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 等のアニオンとを組み合わせた塩が好ましい。

## 【0035】

具体的には、 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 、 $(C_3H_7)_4PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4PBF_4$ 、 $(C_6H_{13})_4PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_3CH_3PBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3(Ph-CH_2)PBF_4$ （Phはフェニル基を示す）、 $(C_2H_5)_4PPF_6$ 、 $(C_2H_5)PCF_3SO_2$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4NBF_4$ 、 $(C_6H_{13})_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_6NPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

## 【0036】

電解液中の電解質塩の濃度は、通常  $0.05 \sim 3 \text{ mol/L}$ 、好ましくは  $0.1 \sim 2 \text{ mol/L}$  である。電解質塩の濃度が低すぎると十分なイオン伝導性を得ることができない場合がある。一方、高すぎると溶剤に完全に溶解できない場合がある。

## 【0037】

なお、本発明の電解液には、上記分子内にカーボネート構造を2個以上有する可塑剤及び電解質塩以外にも、本発明の目的を損わない範囲で通常用いられている非水電解液を添加することができる。このような非水電解液としては、例えば環状又は鎖状炭酸エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状又は鎖状エーテル、リン酸エステル、ラクトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物等の化合物、又はこれらの混合物を用いることができる。

## 【0038】

環状炭酸エステルとしては、例えばプロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、例えばジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）等のジアルキルカーボネートが挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、例えば酢酸メチル、プロピオン酸メチルなどが挙げられる。環状又は鎖状エーテルとしては、例えばテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタンなどが挙げられる。リン酸エステルとしては、例えばリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ（トリフルオロメチル）、リン酸トリ（トリクロロメチル）、リン酸トリ（トリフルオロエチル）、リン酸トリ（トリパーフルオロエチル）、2-エトキシ-1,3,2-ジオキサホスホラン-2-オン、2-トリフルオロエトキシ-1,3,2-ジオキサホスホラン-2-オン、2-メトキシエトキシ-1,3,2-ジオキサホスホラン-2-オンなどが挙げられる。ラクトン化合物としては、例えばγ-ブチロラクトンなどが挙げられる。ニトリル化合物としては、例えばアセトニトリルなどが挙げられる。アミド化合物としては、例えばジメチルフォルムアミドなどが挙げられる。こ

れらの中でも、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、リン酸エステル又はこれらの混合物を用いた場合、高い充放電特性及び出力特性等の電池性能を示すので好ましい。

## 【 0 0 3 9 】

この場合、本発明の分子内にカーボネート構造を2個以上有する可塑剤の電解液全体に占める割合は、通常は10～99質量%であることが好ましいが、充放電特性等の電池性能を考慮すると30～99質量%が好ましい。可塑剤が少なすぎると十分な難燃性を付与できない場合があり、一方、多すぎるとゲル化を行うための電解液が少なくなり十分な保形性や高分子ゲル電解質の物理強度が得られない場合がある。

## 【 0 0 4 0 】

なお、本発明の電解液には、必要に応じて、正極や負極との界面における抵抗を低下させて充放電サイクル特性を向上させる目的やセパレータとの濡れ性を向上させることを目的として、ポリイミド、ポリアセタノール、ポリアルキレンスルファイド、ポリアルキレンオキサイド、セルロースエステル、ポリビニルアルコール、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、シリコングリコール、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエーテル変性シロキサン、ポリエチレンオキサイド、アミド系化合物、アミン系化合物、リン酸系化合物、フッ素系非イオン界面活性剤などの各種化合物を1種又は2種以上添加することができ、これらの中でもフッ素系非イオン界面活性剤が好ましい。

## 【 0 0 4 1 】

次に、本発明の高分子ゲル電解質を構成するマトリックス高分子は、可塑剤との親和性が高く、ゲル化後にも離液、再溶解しないという特性を有するものが好適に用いられ、例えば（I）不飽和ポリウレタン化合物、（II）相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料、（III）上記一般式（3）で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂、又は（IV）フッ素系高分子材料などを用いることができる。

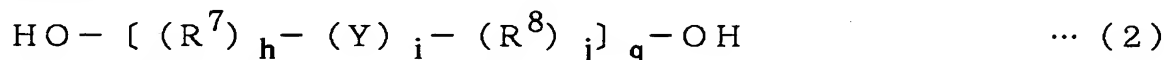
## 【 0 0 4 2 】

更に、マトリックス高分子のうち（I）～（III）の高分子材料を用いると

高い接着性を有するため、高分子ゲル電解質の物理強度を向上させることができる。また、(I I)の相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料は電解質溶媒分子、及びイオン分子との親和性が高く、また、イオンの移動性が高く、電解質塩を高濃度に溶解でき、高いイオン導電性を有するものである。(I I I)の上記一般式(3)で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂は熱可塑性なので成形加工しやすく、適度に有機電解質溶液を吸収して膨潤し、高いイオン導電性を示すものである。(I V)のフッ素系高分子材料は、熱的、電氣的安定性に優れたものである。

## 【0043】

具体的には、上記(I)の不飽和ポリウレタン化合物としては、(A)分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基とヒドロキシル基とを有する不飽和アルコールと、(B)下記一般式(2)で示されるポリオール化合物と、(C)ポリイソシアネート化合物と、必要に応じて(D)鎖延長剤とを反応させてなるものが好ましい。



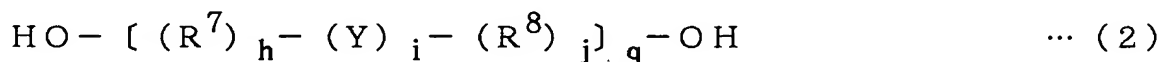
〔式中、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^8$ は同一又は異種のアミノ基、ニトロ基、カルボニル基又はエーテル基を含有していてもよい炭素数1～10の二価炭化水素基を示し、Yは $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{NR}^9\text{CO}-$ ( $\text{R}^9$ は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す)、 $-\text{O}-$ 又はアリーレン基を示し、h, i, jは0又は1～10、qは1以上の整数を示す。〕

## 【0044】

(A)成分の不飽和アルコールとしては、分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基とヒドロキシル基とを有するものであれば特に制限されず、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、トリエチレングリコールモノアクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレートなどが挙げられる。

## 【0045】

(B) 成分のポリオール化合物としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体、エチレングリコール・オキシテトラメチレングリコール共重合体等のポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオールなどを用いることができるが、特に、下記一般式(2)で示されるものが好ましい。



【0046】

上記式(2)中、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^8$ は、同一又は異種のアミノ基、ニトロ基、カルボニル基又はエーテル基を含有していてもよい炭素数1～10、好ましくは1～6の二価炭化水素基、特にアルキレン基を示し、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基などが挙げられる。

【0047】

Yは $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{NR}^9\text{CO}-$ ( $\text{R}^9$ は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す)、 $-\text{O}-$ 又はフェニレン基等のアリーレン基を示す。

【0048】

h, i, jは0又は1～10の整数、qは1以上、好ましくは5以上、より好ましくは10～200の数を示す。

【0049】

この場合、(B)成分のポリオール化合物の数平均分子量は好ましくは400～10000、より好ましくは1000～5000の範囲である。

【0050】

(C) 成分のポリイソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシ

リレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式ジイソシアネート類などが挙げられる。

#### 【0051】

本発明の不飽和ポリウレタン化合物には、上記（A）～（C）成分以外にも、必要に応じて鎖延長剤を配合することが好ましい。このような鎖延長剤としては、通常熱可塑性ポリウレタン樹脂の合成に用いられているものを用いることができる。例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサジオール、1，7-ヘプタンジオール、1，8-オクタンジオール、1，9-ノナンジオール等の脂肪族ジオール；1，4-ビス（ $\beta$ -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1，4-シクロヘキサジオール、ビス（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）テレフタレート、キシリレングリコール等の芳香族ジオール又は脂環式ジオール；ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジン、ピペラジン誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン等のジアミン；アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド等のアミノアルコールなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

#### 【0052】

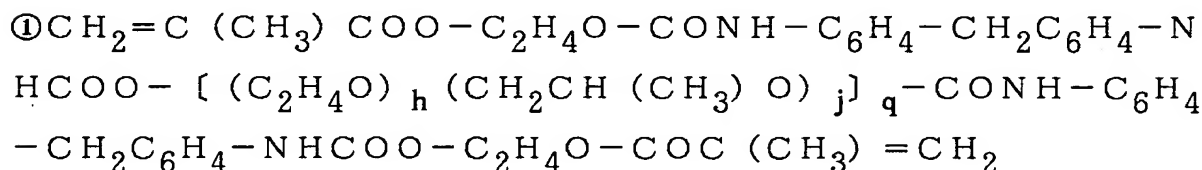
なお、上記（B）成分のポリオール化合物と（C）成分のポリイソシアネート化合物とを予め反応させて得られるウレタンプレポリマーを用いることもできる。

#### 【0053】

本発明においては、（A）成分の不飽和アルコール100質量部に対して（B）成分のポリオール化合物を100～20，000質量部、好ましくは1，000～10，000質量部、（C）成分のポリイソシアネート化合物を80～5，000質量部、好ましくは300～2，000質量部、更に必要に応じて（D）成分の鎖伸長剤を5～1，000質量部、好ましくは10～500質量部添加することが好ましい。

#### 【0054】

このようにして得られる本発明の不飽和ポリウレタン化合物としては、具体的には、以下に示す化合物などが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。



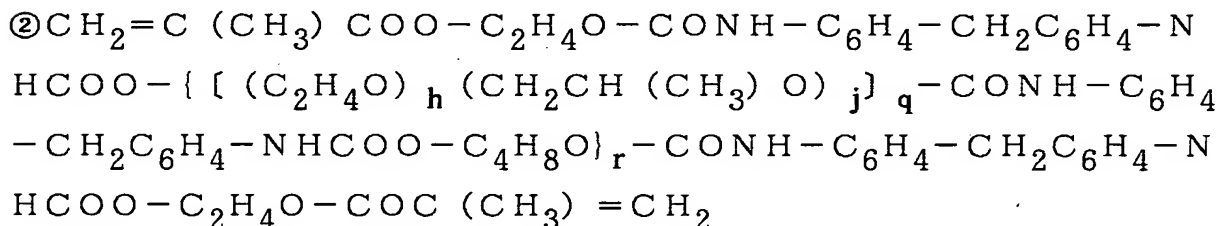
(但し、 $h=7$ 、 $j=3$ 、 $q=5\sim 7$ である)

(A) 成分：ヒドロキシエチルメタクリレート

(B) 成分：エチレンオキシド／プロピレンオキシドランダム共重合ジオール

(上記一般式(2)において、 $h/j=7/3$ 、数平均分子量約3000)

(C) 成分：4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート



(但し、 $h=7$ 、 $j=3$ 、 $q=5\sim 7$ 、 $r=2\sim 20$ である)

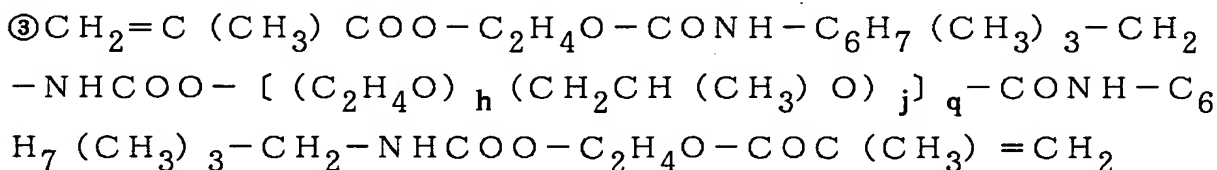
(A) 成分：ヒドロキシエチルメタクリレート

(B) 成分：エチレンオキシド／プロピレンオキシドランダム共重合ジオール

(上記一般式(2)において、 $h/j=7/3$ 、数平均分子量約3000)

(C) 成分：4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

(D) 成分：1, 4-ブタンジオール



(但し、 $h=7$ 、 $j=3$ 、 $q=5\sim 7$ である)

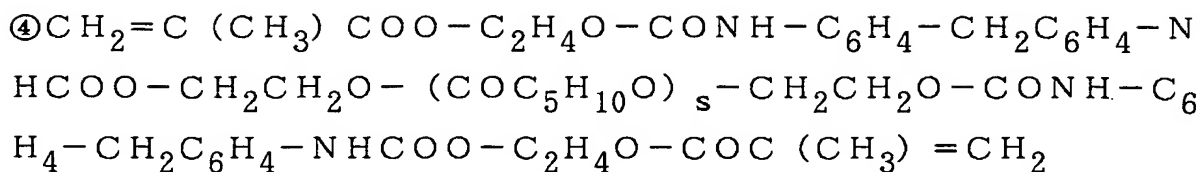
(A) 成分：ヒドロキシエチルメタクリレート

(B) 成分：エチレンオキシド／プロピレンオキシドランダム共重合ジオール

(上記一般式(2)において、 $h/j=7/3$ 、数平均分子量約3000)

(C) 成分：イソホロンジイソシアネート





(但し、 $s = 20 \sim 30$ である)

(A) 成分：ヒドロキシエチルメタクリレート

(B) 成分：ポリカプロラクトンジオール（数平均分子量約 3000）

(C) 成分：4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

【0055】

得られる不飽和ポリウレタン化合物の数平均分子量は、好ましくは 1000～5000、より好ましくは 3000～30000 の範囲である。数平均分子量が小さすぎると硬化ゲルの架橋点間分子量が小さくなり、高分子ゲル電解質の可撓性が低くなりすぎる場合がある。一方、大きすぎるとゲル硬化前の高分子電解質溶液の粘度が大きくなり、二次電池や電気二重層キャパシタに組入れる際に困難になる場合がある。

【0056】

なお、本発明においては、不飽和ポリウレタン化合物と共重合可能なモノマーを併用してもよい。不飽和ポリウレタン化合物と共重合可能なモノマーとしては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。アクリロニトリル、メタクリロニトリルを併用した場合は、イオン導電性を妨げず、加えてフィルムの強度を向上させることができるので好ましい。この場合、不飽和ポリウレタン化合物と共重合可能なモノマー成分の配合割合は、ゲル硬化前の電解質溶液 1 リットル中の不飽和二重結合基モル等量が 0.5～5.0、好ましくは 1.0～2.5 である。モル等量が小さすぎると十分な架橋反応が起こらずゲル化しない場合がある。一方、大きすぎると架橋点間分子量が小さくなり高分子ゲル電解質の可撓性が低くなりすぎる場合がある。

【0057】

この (I) の不飽和ポリウレタン化合物の配合量は、高分子ゲル電解質全体に対して 0.5～30 質量%、好ましくは 1～20 質量%である。

## 【0058】

次に、上記（I I）の相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料としては、互いに相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を形成することが可能な2種以上の化合物（ポリマー、反応性モノマー等）を用いることができる。

## 【0059】

このような2種以上の化合物としては、（イ）（a）ヒドロキシアルキル多糖類誘導体と（d）架橋可能な官能基を有する化合物とを組み合わせた高分子マトリックス、（ロ）（b）ポリビニルアルコール誘導体と（d）架橋可能な官能基を有する化合物とを組み合わせた高分子マトリックス、又は（ハ）（c）ポリグリシドール誘導体と（d）架橋可能な官能基を有する化合物とを組み合わせた高分子マトリックスなどが挙げられる。この場合、（d）成分の架橋可能な官能基を有する化合物の一部若しくは全部として上記（I）の本発明の不飽和ポリウレタン化合物を用いることが物理強度向上などの点から好ましい。

## 【0060】

上記（イ）のマトリックス高分子を構成する（a）成分のヒドロキシアルキル多糖類誘導体としては、①セルロース、デンプンなどの天然に産出される多糖類にエチレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシエチル多糖類、②プロピレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシプロピル多糖類、③グリシドール又は3-クロロ-1, 2-プロパンジオールを反応させることによって得られるジヒドロキシプロピル多糖類などが挙げられ、これらヒドロキシアルキル多糖類の水酸基の一部又は全てがエステル結合あるいはエーテル結合を介した置換基で封鎖されたものである。

## 【0061】

上記多糖類としては、例えばセルロース、デンプン、アミロース、アミロペクチン、プルラン、カードラン、マンナン、グルコマンナン、アラビナン、キチン、キトサン、アルギン酸、カラゲナン、デキストランなどが挙げられ、用いる多糖類の分子量、分岐構造の有無、多糖類の構成糖の種類、配列などの制約はないが、入手のし易さなどの点から特にセルロースとプルランが好ましい。

## 【 0 0 6 2 】

また、ジヒドロキシプロピルセルロースの合成方法は、米国特許第 4 0 9 6 3 2 6 号公報に記載されている。また、その他のジヒドロキシプロピル多糖類の合成は公知の方法により合成可能である〔佐藤ら、M a k r o m o l . C h e m . , 1 9 3 , 6 4 7 ( 1 9 9 2 ) , 又は M a c r o m o l e c u l e s 2 4 , 4 6 9 1 ( 1 9 9 1 ) 〕。

## 【 0 0 6 3 】

本発明で利用できるヒドロキシアルキル多糖類はモル置換度が 2 以上のものである。モル置換度が 2 より小さい場合、イオン導電性金属塩類を溶解する能力が低すぎて使用することができない。モル置換度の上限は 3 0、好ましくは 2 0 である。モル置換度が 3 0 より高いヒドロキシアルキル多糖類を工業的に合成することは、工業的製造コストや合成操作の煩雑さから考えて困難な場合がある。また無理をして製造し、モル置換度を 3 0 より増大させたとしても、モル置換度の増大による導電性の増加はそれほど期待できないと考えられる。

## 【 0 0 6 4 】

本発明においては、(a) 成分として上記ヒドロキシアルキル多糖類の分子鎖の末端 OH 基の 1 0 % 以上がハロゲン原子、非置換又は置換一価炭化水素基、 $R^{15}CO-$ 基 ( $R^{15}$  は非置換又は置換一価炭化水素基)、 $R^{15}_3Si-$ 基 ( $R^{15}$  は上記と同じ)、アミノ基、アルキルアミノ基、 $H(OR^{16})_m-$ 基 ( $R^{16}$  は炭素数 2 ~ 5 のアルキレン基、 $m$  は 1 ~ 1 0 0 の整数) 及びリン原子を含む基から選ばれる 1 種又は 2 種以上の一価の基によって封鎖されたヒドロキシアルキル多糖類誘導体を用いる。

## 【 0 0 6 5 】

上記非置換又は置換の一価炭化水素基としては、上記  $R^1$  及び  $R^2$  と同じものを用いることができ、特に炭素数 1 ~ 1 0 のものが好ましい。

## 【 0 0 6 6 】

なお、置換基は末端 OH 基に各種基を導入する公知の手法を用いて封鎖を行うことができる。

## 【 0 0 6 7 】

上記（a）成分のヒドロキシアルキル多糖類誘導体の配合量は、高分子ゲル電解質全体に対して 0.5～30 質量%、好ましくは 1～20 質量%である。

## 【0068】

次に、(ロ)のマトリックス高分子を構成する（b）成分のポリビニルアルコール誘導体は、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の水酸基（ポリビニルアルコール単位由来の残存水酸基、及び導入されたオキシアルキレン含有基由来の水酸基の合計）の一部又は全部が置換されてものである。

## 【0069】

ここで、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、分子中にポリビニルアルコール単位を有する平均重合度 20 以上、好ましくは 30 以上、更に好ましくは 50 以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部がオキシアルキレン含有基によって置換されたものである。なお、上記平均重合度の上限は 2000 以下、特に 200 以下であることが好ましい。また、ここでの平均重合度は数平均重合度である。重合度があまりに高い高分子化合物は、粘度が高くなりすぎ、取り扱いが難しくなるので、好ましい重合度の範囲は 20～500 量体である。

## 【0070】

ここで、上記ポリビニルアルコール単位は、本発明のポリビニルアルコール誘導体の主鎖を構成し、下記一般式（6）で示されるものである。

## 【0071】

## 【化 9】



## 【0072】

上記式（6）において、n は 20 以上、好ましくは 30 以上、更に好ましくは 50 以上であり、また、その上限は 2000 以下、特に 200 以下であることが好ましい。

## 【 0 0 7 3 】

上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、上記平均重合度範囲を満たし、かつ分子中のポリビニルアルコール単位の分率が98モル%以上のホモポリマーが好適であるが、特に制限されず、上記平均重合度範囲を満たし、かつポリビニルアルコール分率が好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上のポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がホルマール化されたポリビニルホルマール、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がアルキル化された変性ポリビニルアルコール、ポリ（エチレンビニルアルコール）、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、その他の変性ポリビニルアルコールなどを用いることができる。

## 【 0 0 7 4 】

この高分子化合物は、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基（なお、このオキシアルキレン基は、その水素原子の一部が水酸基によって置換されていてもよい）で置換されているものであり、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上置換されていることが好ましい。

## 【 0 0 7 5 】

なお、平均のモル置換度（MS）は、仕込み質量と反応生成物の質量を正確に測定することで算出できる。例えば、PVA10gをエチレンオキシドと反応させ、得られたPVA誘導体の量が15gであった場合を考える。PVAの単位は $-(CH_2CH(OH))-$ であるから、単位分子量は44である。一方、反応生成物であるPVA誘導体は、 $-(CH_2CH(OH))-$ の $-OH$ 基が $-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ 基になったものであるから、その単位分子量は $44 + 44n$ である。従って、反応に伴う質量増加分は $44n$ に相当するので、下記の通りとなる。

## 【 0 0 7 6 】

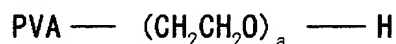


上記①の方法では、オキシラン化合物としてエチレンオキシド、プロピレンオキシド、及びグリシドールから選ばれる 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせで用いることができる。

【0081】

この場合、エチレンオキシドを反応させれば、下記式で示されるようにオキシエチレン鎖が導入される。

【化 1 1】

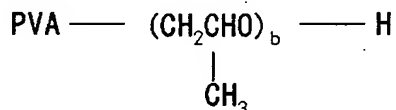


〔但し、 $a = 1 \sim 10$ 、特に  $1 \sim 5$  が好ましい。〕

【0082】

また、プロピレンオキシドを反応させれば、通常、下記式で示されるようにオキシプロピレン鎖が導入される。

【化 1 2】



〔但し、 $b = 1 \sim 10$ 、特に  $1 \sim 5$  が好ましい。〕

【0083】

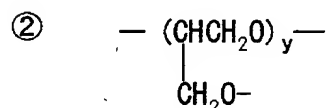
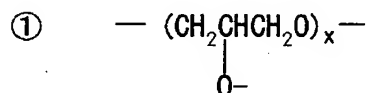
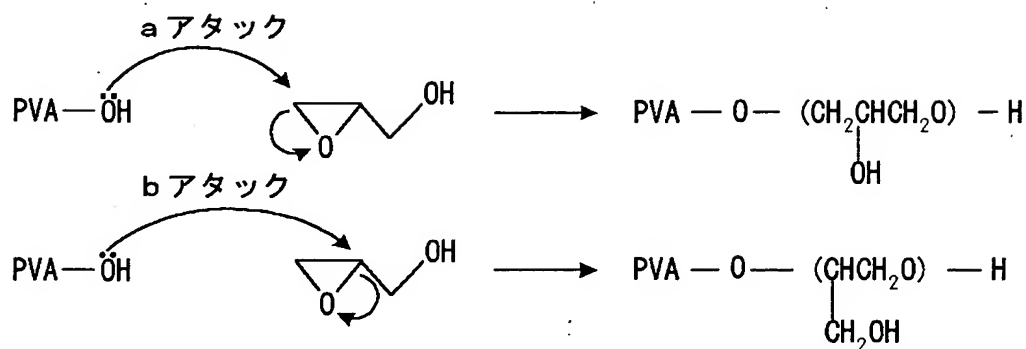
更に、グリシドールを反応させれば、下記式で示されるように 2 つの分岐鎖①，②が導入される。

【0084】

PVA の水酸基とグリシドールの反応は、a アタックと b アタックの 2 種が考えられる。1 つのグリシドールが反応すると、新しく 2 つの水酸基が生じ、その水酸基が再びグリシドールと反応する。その結果、PVA 単位の水酸基上に下記①，②の 2 つの分岐鎖が導入される。

【0085】

【化 13】



【0086】

なお、 $x + y$  の値は 1 ~ 10 が好ましく、より好ましくは 1 ~ 5 である。 $x$  と  $y$  の量比は特に規定されないが、一般には  $x : y = 0.4 : 0.6 \sim 0.6 : 0.4$  の範囲に入る場合が多い。

【0087】

ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と上記のオキシラン化合物との反応は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、種々のアミン化合物などの塩基性触媒を用いて行うことができる。

【0088】

具体的には、ポリビニルアルコールとグリシドールとの反応を例にとって説明すると、反応容器内に溶媒とポリビニルアルコールを仕込む。この場合、必ずしもポリビニルアルコールが溶媒に溶解する必要はなく、均一に溶けていても、或いはポリビニルアルコールが溶媒に懸濁状態であっても構わない。この溶液に所定量の塩基性触媒、例えば水酸化ナトリウムの水溶液を添加して暫く攪拌した後、溶媒で希釈したグリシドールを添加する。所定温度で所定時間反応させた後、



ポリビニルアルコールを取り出す。ポリビニルアルコールが溶解していない場合は、ガラスフィルターなどを用いて濾別する。また、溶解している場合は、アルコールなどを注下して沈殿させ、その沈殿をガラスフィルターなどを用いて濾別する。精製は、水に溶解して中和し、イオン交換樹脂を通すか、透析を行い、凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得ることができる。

## 【0089】

なお、ポリビニルアルコールとオキシラン化合物との反応比は、モル比で好ましくは1:10、より好ましくは1:20である。

## 【0090】

また、②の水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物は、下記一般式(7)で示されるものを用いることができる。

## 【0091】

## 【化14】



## 【0092】

式(7)中、Aは水酸基との反応性を有する一価置換基であり、例えばイソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸基、カルボン酸塩化物基、エステル基、アミド基、フッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、ケイ素を含有する反応性置換基、及びその他の水酸基と反応可能な一価置換基が挙げられ、これらの中でも反応性の点からイソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸塩化物基が好ましい。

## 【0093】

なお、カルボン酸基は酸無水物であってもよい。また、エステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基が好ましい。ケイ素を含有する反応性置換基としては、末端にSiH基、SiOH基等を有するものが挙げられる。

## 【0094】

更に、上記イソシアネート基、エポキシ基等の水酸基との反応性基は、直接R<sup>16</sup>Oのオキシアルキレン基に結合していてもよく、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基、NH基、N(CH<sub>3</sub>)基、N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)基等の窒素含有基、SO<sub>2</sub>基等が介在してもよい、好ましくは炭素数1~10、特に1~

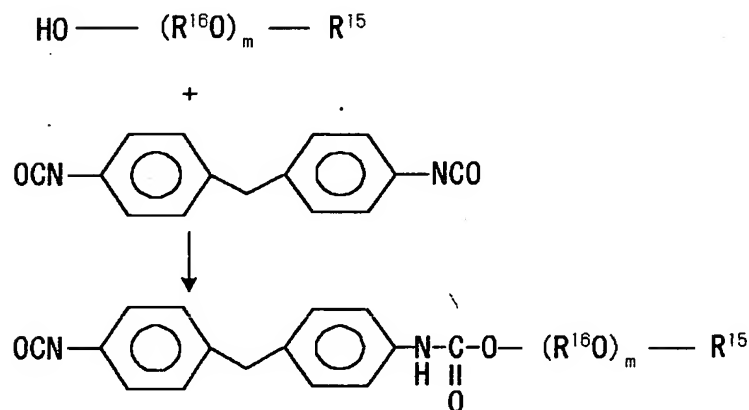
6 のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基などを介して  $R^{16}O$  のオキシアルキレン基に結合してもよい。

【 0 0 9 5 】

例えば、このような置換基 A を持つポリオキシアルキレン基として、ポリオキシアルキレン基の末端水酸基にポリイソシアネート化合物を反応させた物質も使用できる。この場合、イソシアネート基を有する化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物が使用できる。例えば、下記反応で得られるような化合物が使用できる。

【 0 0 9 6 】

【 化 1 5 】



【 0 0 9 7 】

$R^{16}O$  は炭素数 2 ～ 5 のオキシアルキレン基、例えば  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  などが挙げられる。m はオキシアルキレン基の付加モル数を示し、この付加モル数 (m) は好ましくは 1 ～ 100、より好ましくは 1 ～ 50 である。

【 0 0 9 8 】

この場合、上記式  $(R^{16}O)_m$  で示されるポリオキシアルキレン鎖としては、特にポリエチレングリコール鎖、ポリプロピレングリコール鎖、又はポリエチレンオキシド (EO) / ポリプロピレンオキシド (PO) 共重合体鎖が好ましい。これらポリオキシアルキレン鎖の重量平均分子量は好ましくは 1 0 0 ~ 3 0 0 0、より好ましくは室温で液体状態になる分子領域である重量平均分子量 2 0 0 ~ 1 0 0 0 の範囲のものが好ましい。

## 【 0 0 9 9 】

$R^{15}$  は片末端封鎖基であり、水素原子又は炭素数 1 ~ 1 0 の非置換又は置換の一価炭化水素基、又は  $R^{15}CO-$  基 ( $R^{15}$  は炭素数 1 ~ 1 0 の非置換又は置換一価炭化水素基) を示す。

## 【 0 1 0 0 】

$R^{15}CO-$  基としては、例えば  $R^{15}$  は炭素数 1 ~ 1 0 の非置換又は置換一価炭化水素基が挙げられ、好ましくは  $R^{15}$  はシアノ基で置換されていてもよいアルキル基又はフェニル基であり、アシル基、ベンゾイル基、シアノベンゾイル基などが好ましい。

## 【 0 1 0 1 】

上記炭素数 1 ~ 1 0 の非置換又は置換の一価炭化水素基としては、上記  $R^1$  及び  $R^2$  と同じものを用いることができ、特に炭素数 1 ~ 8 のものが好ましい。

## 【 0 1 0 2 】

上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と上記水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物との反応は、上記オキシラン化合物の場合と同様に行うことができる。

## 【 0 1 0 3 】

なお、ポリビニルアルコールと水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物との反応比は、モル比で好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 2 0、より好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 1 0 である。

## 【 0 1 0 4 】

本発明のポリビニルアルコール単位にオキシアルキレン含有基を導入した高分子化合物の構造は、 $^{13}C-NMR$  により確認することができる。

## 【0105】

この場合、本発明のオキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物が、どれだけのオキシアルキレン基を有しているかという分析は、NMRや元素分析など種々の方法で測定可能であるが、仕込みポリマーと反応により生成したポリマーの質量増加から求める方法が簡便である。例えば、収量から求める方法は、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の仕込み量と反応により得られたオキシアルキレン基を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の質量を正確に測定し、その差から導入されたオキシアルキレン鎖の量（平均モル置換度）を上述したようにして求めることができる。

## 【0106】

この平均モル置換度（MS）は、ビニルアルコール単位当たり何モルのオキシアルキレン基が導入されているかを示す指標であり、本発明の高分子化合物において、平均モル置換度は0.3以上であることが必要であり、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.7以上、更に好ましくは1.0以上であることが好ましい。この場合、平均モル置換度の上限値は特に制限されないが、高くても20以下であることが好ましい。平均モル置換度が小さすぎるとイオン導電性塩が溶解せず、イオンの移動度も低く、イオン導電性が低い値になってしまうおそれがあり、一方、ある程度以上高くなればイオン導電性塩の溶解性や移動度は変わらなくなるので、大きすぎても無駄になる。

## 【0107】

本発明のオキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、その平均重合度の大小により、室温（20℃）で粘度の高い水飴状液体からゴム状の固体状態まで見かけ形状が変化し、平均重合度の大きなものほど、室温（20℃）で流動性の低い、いわば固体（軟性ペースト固体）と呼べるものとなる。

## 【0108】

また、本発明の高分子化合物は、平均重合度の大小に拘わらず、直鎖状ポリマーではなく、高度に分岐した分子鎖の絡み合いによるアモルファス（無定形）ポリマーである。

## 【0109】

本発明のポリビニルアルコール誘導体は、その分子中の水酸基（ポリビニルアルコール単位由来の残存水酸基、及び導入されたオキシアルキレン含有基由来の水酸基の合計）の一部又は全部、好ましくは10モル%以上をハロゲン原子、炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基、 $R^{15}CO-$ 基（ $R^{15}$ は炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基）、 $R^{15}_3Si-$ 基（ $R^{15}$ は上記と同じ）、アミノ基、アルキルアミノ基及びリン原子を有する基から選ばれる1種又は2種以上の一価の置換基により封鎖されたものである。

## 【0110】

上記炭素数1～10の非置換又は置換の一価炭化水素基としては、上記 $R^1$ 及び $R^2$ と同じものを用いることができ、特に炭素数1～8のものが好ましい。

## 【0111】

なお、置換基は末端OH基に各種基を導入する公知の手法を用いて封鎖を行うことができる。

## 【0112】

上記（b）成分のポリビニルアルコール誘導体の配合量は、高分子ゲル電解質全体に対して0.5～30質量%、好ましくは1～20質量%である。

## 【0113】

次に、上記（ハ）の高分子マトリックスを構成する（c）成分のポリグリシドール誘導体は、下記式（8）で示される単位（以下、A単位という）と、下記式（9）で示される単位（以下、B単位という）とを有し、分子鎖の各末端が分子鎖の末端が所定の置換基により封鎖されたものである。

## 【化16】



## 【0 1 1 4】

ここで、上記ポリグリシドールは、グリシドール又は3-クロロ-1, 2-エポキシプロパンジオールを重合させることにより得ることができるが、一般的には、グリシドールを原料として用いて重合を行うことが推奨される。

## 【0 1 1 5】

上記重合反応としては、①水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、種々のアミン化合物などの塩基性触媒を用いて行う方法と、②ルイス酸触媒を用いて行う方法とが知られている (Andrzej Dworak et al., Macromol. Chem. Phys. 196, 1963-1970 (1995)、R. Toker., Macromolecules 27, 320-322 (1994) 参照)。

## 【0 1 1 6】

上記ポリグリシドールは、分子中にA, B二つの単位を両者合わせて2個以上、好ましくは6個以上、より好ましくは10個以上存在することが好ましい。この場合、上限は特に制限されないが、10,000個以下であることが好ましい。ポリグリシドールに液体としての流動性が要求される場合にはA, B単位の合計が少ない方が好ましく、一方、高い粘性が要求される場合にはA, B単位の合計が多い方が好ましい。

## 【0 1 1 7】

これらA, B単位の出現には規則性はなく、ランダムであり、例えば-A-A-A-A-, -A-A-B-, -A-B-A-, -B-A-A-, -A-B-B-, -B-A-B-, -B-B-A-, -B-B-B-などの如何なる組み合わせも可能である。

## 【0 1 1 8】

ポリグリシドールとしては、ゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) を用いたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量 (Mw) が好ましくは200~730,000、より好ましくは200~100,000、更に好ましくは600~20,000である。この場合、重量平均分子量が2000程度までのポリグリシドールは、室温で流動する高粘度液体であるが、重量平均分子量が3000

を超えるポリグリシドールは室温で軟性ペースト状の固体である。また、平均分子量比 ( $M_w/M_n$ ) が 1.1 ~ 20、より好ましくは 1.1 ~ 10 であることが好ましい。

## 【0119】

上記ポリグリシドールは、その分子量の大小により室温 (20℃) で粘度の高い水飴状液体からゴム状の固体状態まで見かけ形状が変化し、分子量の大きなものほど、室温 (20℃) で流動性の低い、いわば固体 (軟性ペースト固体) と呼べるものとなる。

## 【0120】

また、ポリグリシドールは分子量の大小に拘わらず、直鎖状ポリマーではなく、高度に分岐した分子鎖の絡み合いによるアモルファス (無定形) ポリマーである。これは、広角エックス線回折の結果から結晶の存在を示唆するピークは見られないことから認められる。

## 【0121】

また、分子中の A 単位と B 単位の比率は、モル比で  $A : B = 1/9 \sim 9/1$ 、好ましくは  $3/7 \sim 7/3$  である。

## 【0122】

このポリグリシドールは、無色透明であり、毒性もないため、各種活物質の結着バインダー物質 (例えばエレクトロルミネッセンスのバインダー等) 等の電気化学材料、増粘剤、アルキレングリコールの代替物などとして幅広い用途に用いることができるものである。

## 【0123】

本発明においては、(c) 成分として上記ポリグリシドールの分子鎖の末端 O H 基の 10% 以上がハロゲン原子、非置換又は置換一価炭化水素基、 $R^{15}CO-$  基 ( $R^{15}$  は非置換又は置換一価炭化水素基)、 $R^{15}_3Si-$  基 ( $R^{15}$  は上記と同じ)、アミノ基、アルキルアミノ基、 $H(OR^{16})_m-$  基 ( $R^{16}$  は炭素数 2 ~ 5 のアルキレン基、 $m$  は 1 ~ 100 の整数) 及びリン原子を含む基から選ばれる 1 種又は 2 種以上の一価の基によって封鎖されたポリグリシドール誘導体を用いる。

【0 1 2 4】

上記炭素数 1 ～ 1 0 の非置換又は置換の一価炭化水素基としては、上記  $R^1$  及び  $R^2$  と同じものを用いることができ、特に炭素数 1 ～ 8 のものが好ましい。

【0 1 2 5】

なお、置換基は末端 OH 基に各種基を導入する公知の手法を用いて封鎖を行うことができる。

【0 1 2 6】

上記 (c) 成分のポリグリシドール誘導体の配合量は、高分子ゲル電解質全体に対して 0. 5 ～ 3 0 質量%、好ましくは 1 ～ 2 0 質量%である。

【0 1 2 7】

次に、上記 (d) 成分の架橋可能な官能基を有する化合物としては、①分子中にエポキシ基を有する化合物と該エポキシ基と反応可能な 2 つ以上の活性水素基を有する化合物、②分子中にイソシアネート基を有する化合物とこのイソシアネート基と反応可能な 2 つ以上の活性水素基を有する化合物、③分子中に反応性二重結合を 2 つ以上有する化合物を用いることができる。

【0 1 2 8】

①分子中にエポキシ基を有する化合物としては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジル・トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチルプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、エチレン・プロピレングリコール共重合体のジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエーテルなどの分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物が挙げられる。

【0 1 2 9】

上記エポキシ基を有する化合物に、2 つ以上の活性水素基を有する化合物、例



えばアミン化合物、アルコール化合物、カルボン酸化合物、フェノール化合物を反応させて、三次元網目構造を形成することができる。これらを例示すると、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ビス( $\beta$ ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ポリエチレンイミン、その他の多官能アミン、多官能カルボン酸などが挙げられる。

## 【0130】

②分子中にイソシアネート基を有する化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物が挙げられる。

## 【0131】

また、上記イソシアネート化合物と多価ポリオール化合物を反応させたイソシアネート末端のポリオール化合物も使用できる。これらはジフェニルメタンジイソシアネートやトリレンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物と以下に挙げるポリオール化合物を反応させることにより得ることができる。

## 【0132】

この場合、イソシアネート化合物の〔NCO〕と、ポリオール化合物の〔OH〕の化学量論比は〔NCO〕＞〔OH〕であり、具体的には〔NCO〕：〔OH〕＝1.03／1～10／1の範囲、好ましくは1.10／1～5／1の範囲である。

## 【0133】

ポリオール化合物としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-ビス-(βヒドロキシエトキシ)ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、3, 9-ビス-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕-ウンデカンなどが挙げられる。

## 【0134】

また、ポリオール化合物の代わりに、2つ以上の活性水素基を有するアミン化合物をイソシアネート化合物と反応させてもよい。アミン化合物としては、1級、2級のアミノ基を有するものを使用することができるが、1級アミノ基を有する化合物がより好ましい。例えばエチレンジアミン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 4-ジアミノブタン、ピペラジン等のジアミン類、ポリエチレンアミン等のポリアミン類、N-メチルジエタノールアミン、アミノエタノール等のアミノアルコールなどが挙げられ、これらの中でもより好ましいものは官能基の反応性が等しいジアミン類である。この場合もイソシアネート化合物の〔NCO〕と、アミン化合物の〔NH<sub>2</sub>〕、〔NH〕の化学量論比は〔NCO〕 > 〔NH<sub>2</sub>〕 + 〔NH〕である。

## 【0135】

これらイソシアネート基を有する化合物のみでは、三次元網目構造を形成することができない。三次元網目構造を形成するためには、これらの化合物に2つ以上の活性水素基を有する化合物、例えばアミン化合物、アルコール化合物、カルボン酸化合物、フェノール化合物を反応させることにより、三次元網目構造を形成することができる。このような2つ以上の活性水素基を有する化合物としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコー

ル、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-ビス ( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ) ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ポリエチレンイミン、その他の多官能アミン、多官能カルボン酸などが挙げられる。

## 【0136】

また、③反応性二重結合を有する化合物としては、ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール（重量平均分子量200～1000）、ジメタクリル酸1, 3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1, 6-ヘキサジオール、ジメタクリル酸ネオペンチルグリコール、ジメタクリル酸ポリプロピレングリコール（重量平均分子量400）、2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパン、2, 2-ビス- [4- (メタクリロキシエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス- [4- (メタクリロキシエトキシ・ジエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス- [4- (メタクリロキシエトキシ・ポリエトキシ) フェニル] プロパン、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸ジエチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸ポリエチレングリコール（重量平均分子量200～1000）、ジアクリル酸1, 3-ブチレングリコール、ジアクリル酸1, 6-ヘキサジオール、ジアクリル酸ネオペンチルグリコール、ジアクリル酸ポリプロピレングリコール（重量平均分子量400）、2-ヒドロキシ-1, 3-ジアクリロキシプロパン、2, 2-ビス- [4- (アクリロキシエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス- [4- (アクリロキシエトキシ・ジエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス- [4- (アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ) フェニル] プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリ

レート、トリシクロデカンジメタノールアクリレート、水素添加ジシクロペンタジエンジアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ポリエステルジメタクリレート、上記（I）の不飽和ポリウレタン化合物等の分子中に反応性二重結合を2つ以上有する化合物が挙げられる。

## 【0137】

また必要に応じて、例えばグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル、メタクリロイルイソシアネート、2-ヒドロキシメチルメタクリル酸、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸等の分子中にアクリル酸基又はメタクリル酸基を1つ有する化合物を添加することができる。更に、N-メチロールアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド化合物、ビニルオキサゾリン類、炭酸ビニレン等のビニル化合物など、又はその他の反応性の二重結合を有する化合物を添加することもできる。

## 【0138】

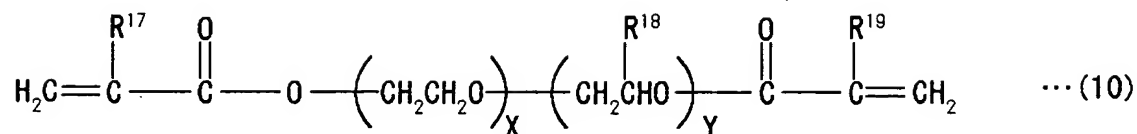
この場合にも、三次元網目構造を形成するためには、分子中に反応性二重結合を2つ以上有する化合物を必ず添加する必要がある。即ち、メタクリル酸メチルのような反応性二重結合を1つしか持たない化合物だけでは三次元網目構造を形成することはできないので、一部に少なくとも反応性二重結合を2つ以上有する化合物を必ず添加する必要がある。

## 【0139】

上記反応性二重結合を含有する化合物の中でも特に好ましい反応性モノマーとしては、上記（I）の不飽和ポリウレタン化合物、又は下記一般式（10）で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物が挙げられ、これらと下記一般式（11）で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物とを組み合わせ用いることが推奨される。

## 【0140】

## 【化 1 7】

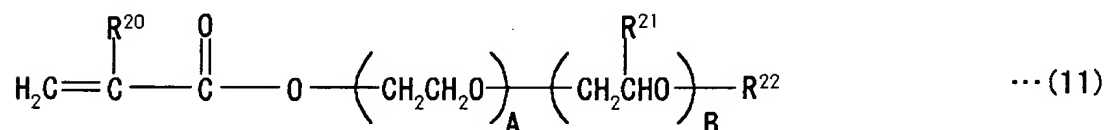


## 【0 1 4 1】

(但し、式中、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ は水素原子、又はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～6、特に1～4のアルキル基を示し、 $X \geq 1$ かつ $Y \geq 0$ の条件を満足するものか、又は $X \geq 0$ かつ $Y \geq 1$ の条件を満足するものであり、 $X+Y$ は100以下、特に1～30であることが好ましい。特に $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基が好ましい。)

## 【0 1 4 2】

## 【化 1 8】



## 【0 1 4 3】

(但し、式中、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ は水素原子、又はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～6、特に1～4のアルキル基を示し、 $A \geq 1$ かつ $B \geq 0$ の条件を満足するものか、又は $A \geq 0$ かつ $B \geq 1$ の条件を満足するものであり、 $A+B$ は100以下、特に1～30であることが好ましい。特に $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基が好ましい。)

## 【0 1 4 4】

上記(I)の不飽和ポリウレタン化合物、又はポリオキシアルキレン成分を含

有するジエステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物は、高分子電解質組成物中で加熱又は電子線、マイクロ波、高周波などを照射することによって、或いは混合物を加熱することにより三次元網目構造を形成することができる。

## 【0145】

この場合、一般には上記（I）の不飽和ポリウレタン化合物又はポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物は、これのみを反応させて三次元網目構造を形成することができるが、上述したように、不飽和ポリウレタン化合物又はポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物に、更に一官能性モノマーであるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物を添加することが好ましい。これは、このモノエステル化合物の添加によって三次元網目上にポリオキシアルキレン分岐鎖を導入することができるためである。

## 【0146】

なお、不飽和ポリウレタン化合物又はポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物の組成比は、特に限定されないが、質量比で〔不飽和ポリウレタン化合物又はポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物／ポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物〕＝0.2～10、特に0.5～5の範囲が膜強度向上の点から好ましい。

## 【0147】

上記（d）成分の架橋可能な官能基を有する化合物の配合量は、高分子ゲル電解質全体に対して1質量%以上、好ましくは5～40質量%、より好ましくは10～20質量%である。

## 【0148】

これら（a）～（c）、（d）成分を含むマトリックス高分子を、加熱、又は電子線、マイクロ波、高周波などを照射することによって、（d）成分の架橋可能な官能基を有する化合物を反応（重合）させて得られるポリマーの三次元網目構造に、上記（a）～（c）成分のポリマーの分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目構造を形成するものである。

【0 1 4 9】

次に、上記（I I I）のマトリックス高分子としては、下記一般式（3）で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。

【0 1 5 0】

【化 1 9】



（式中、r は 3 ～ 5、s は 5 以上の整数を示す。）

【0 1 5 1】

このような熱可塑性樹脂としては、（E）ポリオール化合物と、（F）ポリイソシアネート化合物と、（G）鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることが好ましい。なお、熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂以外にも、ウレタン結合とウレア結合を有するポリウレタンウレア樹脂も含まれる。

【0 1 5 2】

上記（E）成分のポリオール化合物としては、下記（i）～（v i）の化合物の脱水反応又は脱アルコール反応によって得られるものが好ましく、特にポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、又はこれらの混合物を用いることが好ましい。

（i）一種以上の環状エステル（ラクトン）の開環重合で得られるポリエステルポリオール

（i i）（a）上記環状エステル（ラクトン）の開環重合で得られるポリエステルポリオールとカルボン酸と、（b）二価の脂肪族アルコール、カーボネート化合物、ポリカーボネートポリオール及びポリエーテルポリオールとから選ばれる各々 1 種以上を反応させることにより得られるポリエステルポリオール

（i i i）一種以上のカルボン酸と一種以上の二価脂肪族アルコールとの反応で

得られるポリエステルポリオール

(i v) 一種以上のカルボン酸と一種以上のポリカーボネートポリオールとの反応で得られるポリエステルポリカーボネートポリオール

(v) 一種以上のカルボン酸と一種以上のポリエーテルポリオールとの反応で得られるポリエステルポリエーテルポリオール

(v i) 一種以上のカルボン酸と二価の脂肪族アルコール、ポリカーボネートポリオール及びポリエーテルポリオールから選ばれる 2 種以上との反応で得られるポリエステルポリオール

【0 1 5 3】

この場合、環状エステル（ラクトン）としては、例えば  $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどが挙げられる。

【0 1 5 4】

カルボン酸としては、例えばグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの炭素数 5～14 の直鎖状脂肪族ジカルボン酸；2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3, 8-ジメチルデカン二酸、3, 7-ジメチルデカン二酸等の炭素数 5～14 の分岐鎖状脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；又はこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられ、これら 1 種を単独で又は 2 種以上を組合わせて用いることができる。これらの中でも、炭素数 5～14 の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族ジカルボン酸が好ましく、特にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸を用いることが好ましい。

【0 1 5 5】

二価の脂肪族アルコールとしては、例えばエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等の炭素数 2～14 の直鎖状脂肪族ジオール；2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタン



ジオール等の炭素数 3 ～ 1 4 の分岐鎖状脂肪族ジオール；シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール等の脂環式ジオールなどが挙げられ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を組合わせて用いることができる。中でも、炭素数 4 ～ 1 0 の分岐又は鎖状の脂肪族ジオールが好ましく、特に 3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオールが好ましい。

## 【 0 1 5 6 】

カーボネート化合物としては、例えばジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネートなどが挙げられる。ジアルキルカーボネートとしては、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。アルキレンカーボネートとしては、例えばエチレンカーボネートなどが挙げられる。ジアリールカーボネートとしては、例えばジフェニルカーボネート等が挙げられる。

## 【 0 1 5 7 】

ポリカーボネートポリオールとしては、多価アルコールと前記カーボネート化合物から選ばれる 1 種以上のカーボネート化合物との脱アルコール反応などで得られるものが挙げられる。多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、ジエチレングリコール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。

## 【 0 1 5 8 】

ポリエーテルポリオールとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、EO/PO 共重合体、ポリオキシテトラメチレングリコールなどが挙げられ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を組合わせて用いることができる。

## 【 0 1 5 9 】

このような (E) 成分のポリオール化合物の数平均分子量は 1, 0 0 0 ～ 5, 0 0 0 であることが好ましく、より好ましくは 1, 5 0 0 ～ 3, 0 0 0 である。ポリオール化合物の数平均分子量が小さすぎると得られる熱可塑性ポリウレタン

系樹脂フィルムの耐熱性、引張り伸び率などの物理特性が低下してしまう場合がある。一方、大きすぎると合成時の粘度が上昇し、得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂の製造安定性が低下する場合がある。なお、ここでいうポリオール化合物の数平均分子量は、いずれも J I S K 1 5 7 7 に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量を意味する。

## 【0160】

上記 (F) 成分のポリイソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式ジイソシアネート類などが挙げられる。

## 【0161】

上記 (G) 成分の鎖伸長剤としては、イソシアネート基と反応性の活性水素原子を分子中に2個有し、かつ分子量が300以下である低分子量化合物を用いることが好ましい。

## 【0162】

このような低分子量化合物としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール等の脂肪族ジオール；1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート、キシリレングリコール等の芳香族ジオール又は脂環式ジオール；ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジン、ピペラジン誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン等のジアミン；アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジ

ド等のアミノアルコールなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

## 【0163】

本発明熱可塑性ポリウレタン系樹脂においては、(E)成分のポリオール化合物100質量部に対して(F)成分のポリイソシアネート化合物を5～200質量部、好ましくは20～100質量部添加し、(G)成分の鎖伸長剤を1～200質量部、好ましくは5～100質量部添加することが好ましい。

## 【0164】

この(III)の熱可塑性樹脂の配合量は、高分子ゲル電解質全体に対して0.5～30質量%、好ましくは1～20質量%である。

## 【0165】

また、本発明熱可塑性樹脂は、下記式から求めた膨潤率が150～800質量%の範囲であり、好ましくは250～500質量%、より好ましくは250～400質量%である。

## 【0166】

## 【数2】

$$\text{膨潤率 (\%)} = \frac{\text{20℃で電解質溶液に24時間浸漬した後のイオン導電性組成物の質量 (g)}}{\text{20℃で電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の質量 (g)}} \times 100$$

## 【0167】

次に、上記(IV)のマトリックス高分子であるフッ素系高分子材料としては、例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン(HFP)共重合体[P(VDF-HFP)]、フッ化ビニリデン-塩化3フッ化エチレン(CTFE)共重合体[P(VDF-CTFE)]、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム[P(VDF-HFP)]、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム[P(VDF-TFE-HFP)]、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム等が挙げられる。フッ化ビニリデン系ポリマーとしては、フッ化ビニリデンが50質量%以上、特

に70質量%以上（上限値は97質量%程度である）であるものが好ましい。これらの中でも、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体〔P（VDF-HFP）〕、フッ化ビニリデンと塩化3フッ化エチレンとの共重合体〔P（VDF-CTFE）〕が好ましい。

## 【0168】

この場合、フッ素系ポリマーの重量平均分子量は、500,000以上、好ましくは500,000～2,000,000、より好ましくは500,000～1,500,000である。重量平均分子量が小さすぎると物理的強度が著しく低下する場合がある。

## 【0169】

このフッ素系高分子材料の配合量は、高分子ゲル電解質全体に対して0.5～30質量%、好ましくは1～20質量%である。

## 【0170】

## 〈本発明の二次電池〉

本発明の二次電池は、正極と負極と電解質とを含むものである。この場合、電解質として上記本発明の高分子ゲル電解質を用いる。

## 【0171】

上記正極は、正極集電体の表裏両面又は片面にバインダー樹脂と正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を塗布してなるものである。なお、バインダー樹脂と正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより正極に形成することもできる。

## 【0172】

バインダー樹脂としては、上記本発明の高分子ゲル電解質で用いた（I）～（IV）のマトリックス高分子、その他通常二次電池の電極バインダー樹脂として用いられるものを適宜用いることができるが、特に本発明の高分子ゲル電解質のマトリックス高分子と同じ高分子材料をバインダー樹脂として用いることが電池の内部抵抗を下げる点で好ましい。

## 【0173】

正極集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等を用いることができる。これらの中でも、アルミニウムが性能と価格の両面から好ましい。この正極集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

## 【0174】

上記正極活物質としては、電極の用途、電池の種類などに応じて適宜選定されるが、例えばリチウム二次電池の正極とする場合には、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{CuSO}_2$ 等のI族金属化合物、 $\text{TiS}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 等のIV族金属化合物、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{VO}_x$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 等のV族金属化合物、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SeO}_2$ 等のVI族金属化合物、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_4$ 等のVII族金属化合物、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}_2$ 等のVIII族金属化合物、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料等の導電性高分子化合物などが挙げられる。

## 【0175】

また、リチウムイオン二次電池の場合には、正極活物質として、リチウムイオンを吸着離脱可能なカルコゲン化合物又はリチウムイオン含有カルコゲン化合物などが用いられる。

## 【0176】

このようなりチウムイオンを吸着離脱可能なカルコゲン化合物としては、例えば $\text{FeS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{MnO}_2$ 等が挙げられる。

## 【0177】

上記リチウムイオン含有カルコゲン化合物としては、例えば $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、Mは、Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb、Znから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）などが挙げられる。

## 【0178】

なお、正極用バインダー組成物には、上記バインダー樹脂と正極活物質以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としてはカーボンプラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

## 【0179】

上記正極用バインダー組成物において、バインダー樹脂100質量部に対して正極活物質の添加量は1000～5000質量部、好ましくは1200～3500質量部であり、導電材の添加量は20～500質量部、好ましくは50～400質量部である。

## 【0180】

上記正極用バインダー組成物は、正極活物質粒子との結着性、及び正極集電体との密着性が高いため、少量のバインダー樹脂の添加で正極を作製することができ、電解質溶液に膨潤時に高いイオン導電性を有するため、電池の内部抵抗を下げる事が可能となるものである。

## 【0181】

上記正極用バインダー組成物は、通常、分散媒を加えてペースト状で用いられる。分散媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミド等の極性溶媒が挙げられる。この場合、分散媒の添加量は、正極用バインダー組成物100質量部に対して30～300質量部程度である。

## 【0182】

正極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケーションロール等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活物質層の厚さを10～200 $\mu$ m、特に50～150 $\mu$ mの均一な厚みに形成することが好ましい。この場合、本発明の高分子ゲル電解質のマトリックス高分子を正極用バインダー樹脂として用いる場合には、上記のようにして正極を作成した後、この正極を本発明の可塑剤に浸漬し、膨潤させることにより正極を得ることができる。

## 【0183】

上記負極は、負極集電体の表裏両面又は片面にバインダー樹脂と負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を塗布してなるものである。なお、バインダー樹脂としては、正極と同じものを用いることができ、バインダー樹脂と負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより負極に形成することもできる。

## 【0184】

負極集電体としては、銅、ステンレス鋼、チタン、ニッケルなどが挙げられ、これらの中でも、銅が性能と価格の両面から好ましい。この集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

## 【0185】

上記負極活物質としては、電極の用途、電池の種類などに応じて適宜選定され、例えばリチウム二次電池の負極として用いる場合には、アルカリ金属、アルカリ合金、炭素材料、上記正極活物質と同じ材料等を用いることができる。

## 【0186】

この場合、アルカリ金属としては、Li、Na、K等が挙げられ、アルカリ金属合金としては、例えば金属Li、Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni、Na、Na-Hg、Na-Zn等が挙げられる。

## 【0187】

また、炭素材料としては、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、又はこれらの焼結体等が挙げられる。

## 【0188】

リチウムイオン二次電池の場合には、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料を使用することができる。リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料としては、難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料等の炭素材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニートルコークス、石油コークス）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素

繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。このほか、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や  $\text{SnO}_2$  等の酸化物を使用することもできる。

## 【0189】

なお、負極用バインダー組成物には、バインダー樹脂と負極活物質以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としてはカーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

## 【0190】

上記負極用バインダー組成物において、バインダー樹脂 100 質量部に対して負極活物質の添加量は 500～1700 質量部、好ましくは 700～1300 質量部であり、導電材の添加量は 0～70 質量部、好ましくは 0～40 質量部である。

## 【0191】

上記負極用バインダー組成物は、通常、分散媒を加えてペースト状で用いられる。分散媒としては、例えば N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミド等の極性溶媒が挙げられる。この場合、分散媒の添加量は、負極用バインダー組成物 100 質量部に対して 30～300 質量部程度である。

## 【0192】

負極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケーションロール等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活物質層の厚さを 10～200  $\mu\text{m}$ 、特に 50～150  $\mu\text{m}$  の均一な厚みに形成することが好ましい。この場合、本発明の高分子ゲル電解質のマトリックス高分子を負極用バインダー樹脂として用いる場合には、上記のようにして負極を作成した後、この正極を本発明の可塑剤に浸漬し、膨潤させることにより負極を得ることができる。

## 【0193】



得られる正負極間に介在されるセパレータとしては、①セパレータ基材に高分子電解質溶液を含浸させた後、反応硬化させてなるセパレータ、又は②上記本発明の高分子ゲル電解質を用いることが好ましい。

## 【 0 1 9 4 】

上記①のセパレータ基材としては、特に制限されないが、例えばフッ素系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソプレン、ポリウレタン系高分子及びこれらの誘導体、セルロース、紙、不織布から選ばれる1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でもフッ素系ポリマーが好ましい。

## 【 0 1 9 5 】

上記フッ素系ポリマーとしては、上記（IV）のマトリックス高分子であるフッ素系高分子材料と同様のものを用いることができる。

## 【 0 1 9 6 】

なお、セパレータ基材には、フィラーを添加することもできる。このようなフィラーとしてはセパレータを構成するポリマーと共にマトリックスを形成し、高分子との界面に電解質溶液を含浸し得る微細孔を形成できるものであれば特に限定されず、無機、有機、粒子形状、粒子径、密度、表面状態等の物性は特に問わない。このようなフィラーとしては、例えば無機質粉末として、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化錫、酸化クロム、酸化鉄、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム等の酸化物、炭酸塩、硫酸塩の他、炭化ケイ素、炭化カルシウム等の炭化物、窒化ケイ素、窒化チタン等の窒化物が挙げられ、有機質粉末としてはセパレータを構成するポリマーのマトリックスと相溶しない各種ポリマー粒子が挙げられる。

## 【 0 1 9 7 】

上記フィラーの粒径は、特に制限されるものではないが、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.005\sim 1\mu\text{m}$ 、特に $0.01\sim 0.8\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、ポリマーに対する添加量は、用いるポリマーや添加するフィラーの種類によって異なるがポリマー100質量部に対して $5\sim 100$ 質量部、特に $30\sim 100$ 質量部であることが好ましい。

## 【0198】

本発明の二次電池は、上記のようにして得られる正極と負極との間にセパレータを介在させてなる電池構造体を、積層、折畳、又は捲回させて、更にラミネート型やコイン型に形成し、これを電池缶又はラミネートパック等の電池容器に收容し、本発明の高分子電解質溶液を充填し、反応硬化させた後、電池缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることにより、電池に組み立てられる。

## 【0199】

得られる本発明の二次電池は、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の優れた特性を損なうことなく、高容量、高電流で作動でき、使用温度範囲の広いものであり、特にリチウム二次電池、リチウムイオン二次電池として好適なものである。

## 【0200】

本発明のリチウム二次電池、リチウムイオン二次電池等の二次電池は、ビデオカメラ、ノート型パソコン、携帯電話、PHS等の携帯端末などの主電源、メモリのバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車又はハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム等の様々な用途に好適に用いることができるものである。

## 【0201】

## 〈本発明の電気二重層キャパシタ〉

本発明電気二重層キャパシタは、一対の分極性電極間に電解質を介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記電解質として本発明の高分子ゲル電解質を用いるものである。

## 【0202】

ここで、上記分極性電極は、バインダー樹脂と活性炭とを主成分とする分極性電極用バインダー組成物を集電体上に塗布してなるものである。なお、分極性電極は、バインダー樹脂と活性炭とを主成分として含む分極性電極用バインダー組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより形成することもできる。

## 【0203】

バインダー樹脂としては、上記本発明の高分子ゲル電解質で用いた(I)～(IV)のマトリックス高分子、その他通常電気二重層キャパシタの電極バインダー樹脂として用いられるものを適宜用いることができるが、特に本発明の高分子ゲル電解質のマトリックス高分子と同じ高分子材料をバインダー樹脂として用いることがキャパシタの内部抵抗を下げる点で好ましい。

## 【0204】

活性炭の原料としては、植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、或いはこれらを熱分解した石炭及び石油系ピッチ、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤなどが挙げられ、これらの原料を炭化後、賦活化することにより活性炭を得ることができる。

## 【0205】

これらの中でも、メソフェーズピッチ系炭素材料、PAN系炭素材料、気相成長系炭素材料、レーヨン系炭素材料又はピッチ系炭素材料をアルカリ金属化合物でアルカリ賦活した後、粉碎して得られる微粒子状の活性炭が好ましい。この場合、特に制限されないが、メソフェーズピッチ系炭素材料、PAN系炭素材料、気相成長系炭素材料、レーヨン系炭素材料又はピッチ系炭素材料としては繊維状炭素質材料を用いることが好ましい。

## 【0206】

上記活性炭としては、窒素吸着等温線から求めた細孔分布において、細孔半径10 Å以下の細孔容積が全細孔容積の70%以下であり、これにより、非水系電

解質溶液、特に有機系電解質溶液を用いた場合における最適な細孔分布を有する活性炭が得られ、有機系電解質溶液が細孔内部にまで十分に浸透し、活性炭表面にカチオン又はアニオンを効率良く吸着して電気二重層を形成し得、高い電気エネルギーを貯蔵できるものである。

## 【 0 2 0 7 】

ここで、窒素吸着等温線から求めた活性炭の細孔分布は、真空脱気後の活性炭試料を窒素ガスを用いた連続容量法により測定するものであり、10 Å以上の細孔の容積 (cc/g) はポア ディストリビューション プロット (pore distribution plot) よりB J H法による脱着等温線から算定する。一方、10 Å以下の細孔の容積 (cc/g) はMP-プロットよりMP法による吸着等温曲線から算定する。

## 【 0 2 0 8 】

この場合、窒素吸着等温線から求めた活性炭の細孔半径10 Å以下の細孔容積が全細孔容積の70%以下であり、好ましくは50%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは0~30%である。細孔半径10 Å以下の細孔容積が多すぎると活性炭の全細孔容積が大となり、容積当りの静電容量が小さくなってしまふ場合がある。

## 【 0 2 0 9 】

また、窒素吸着等温線から求めた活性炭の細孔分布の最頻値の細孔半径が15~500 Å、好ましくは20~200 Å、より好ましくは50~120 Åである。更に、本発明の活性炭は、細孔半径が10 Åを超える細孔の中で細孔半径20~400 Åの範囲の細孔の分率が50%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、更に好ましくは80%以上である。なお、細孔半径が10 Åを超える細孔の中で細孔半径20~400 Åの範囲の細孔の分率が100%であっても構わない。

## 【 0 2 1 0 】

本発明において、活性炭は上記細孔半径の条件を満たすと同時に、窒素吸着BET法で測定した比表面積が1~500 m<sup>2</sup>/g、好ましくは20~300 m<sup>2</sup>/g、より好ましくは20~200 m<sup>2</sup>/g、更に好ましくは20~150 m<sup>2</sup>/g

、最も好ましくは $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積が小さすぎると活性炭の電気二重層を形成する面積が小さくなりすぎて静電容量が低下する場合がある。一方、比表面積が大きすぎるとイオン分子を吸着することができない活性炭のミクロ孔及びサブミクロ孔が多くなり、また、電極密度が小さくなり、静電容量が低下する場合がある。

## 【 0 2 1 1 】

上記活性炭は、粉碎後の累積平均粒径が $20 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であるものが好適である。これらの中でもメソフェーズピッチ系炭素繊維をアルカリ賦活後、粉碎して得られる累積平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ である微粒子状活性炭が好ましい。

## 【 0 2 1 2 】

ここで、累積平均粒径とは、微粒子状炭素質材料の粒度分布を求め粉体の集団の全体積を $100\%$ として累積カーブを求めたとき、その累積カーブが $50\%$ となる点の粒径（中心径：メジアン径）のことをいう。

## 【 0 2 1 3 】

このように活性炭をアルカリ賦活後、粉碎することにより累積平均粒径を更に小さくし得、電気二重層キャパシタ用分極性電極に活性炭を細密充填することができ、電極密度を上げることができると共に、繊維状の活性炭に比べて電極塗工用のペーストを集電体上に塗り易く、プレス成形により均一な厚みを有する電極を容易に作製することができるものである。

## 【 0 2 1 4 】

この場合、活性炭の配合量は、バインダー樹脂 $100$ 質量部に対して $500 \sim 10000$ 質量部、好ましくは $1000 \sim 4000$ 質量部である。活性炭の添加量が多すぎると分極性電極用バインダー組成物の接着力が低下し、集電体との接着性が劣る場合がある。一方、少なすぎると分極性電極の抵抗が高くなり、作成した分極性電極の静電容量が低くなる場合がある。

## 【 0 2 1 5 】

分極性電極用バインダー組成物には、上記バインダー樹脂及び活性炭以外にも

、必要に応じて導電材を添加することができる。

【0216】

このような導電材としては、分極性電極用バインダー組成物に導電性を付与できるものであれば特に制限されず、例えばカーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。なお、導電材粉末の平均粒径は10～100nm、特に20～40nmであることが好ましい。

【0217】

この導電材の配合量は、バインダー樹脂100質量部に対して0～300質量部、好ましくは50～200質量部である。導電材の配合量が多すぎると活性炭の割合が減少して静電容量が低下する場合がある。一方、少なすぎると導電性付与効果が不十分となる場合がある。

【0218】

分極性電極用バインダー組成物は、通常、希釈溶剤を加えてペースト状で用いられる。この希釈溶剤としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。なお、希釈溶剤の添加量は分極性電極用バインダー組成物100質量部に対して30～300質量部であることが好ましい。

【0219】

なお、分極性電極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケータロール等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活性炭層の厚さを10～500 $\mu$ m、特に50～400 $\mu$ mの均一な厚みに形成することが好ましい。本発明の高分子ゲル電解質のマトリックス高分子を分極性電極用バインダー樹脂として用いる場合には、上記のようにして分極性電

極を作成した後、この分極性電極を本発明の可塑剤に浸漬し、膨潤させることにより分極性電極を得ることができる。

## 【 0 2 2 0 】

得られる一対の分極性電極間に介在されるセパレータとしては、①セパレータ基材に高分子電解質溶液を含浸させた後、反応硬化させてなるセパレータ、又は②上記本発明の高分子ゲル電解質を用いることが好ましい。

## 【 0 2 2 1 】

上記①のセパレータ基材としては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータ基材として用いられているものを使用することができる。例えばポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、P T F E 多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維の混抄紙、又はこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

## 【 0 2 2 2 】

本発明の電気二重層キャパシタは、上記のようにして得られる一対の分極性電極間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタ構造体を積層、折畳、又は捲回させて、更にコイン型やラミネート型に形成し、これをキャパシタ缶又はラミネートパック等のキャパシタ容器に收容し、本発明の高分子電解質溶液を充填し、反応硬化させた後、キャパシタ缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることにより、電気二重層キャパシタに組み立てられる。

## 【 0 2 2 3 】

得られる本発明の電気二重層キャパシタは、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の優れた特性を損なうことなく、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、使用温度範囲の広い高性能なものである。

## 【 0 2 2 4 】

本発明の電気二重層キャパシタは、パソコンや携帯端末等のメモリのバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車又はハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯

蔵システム、電池と組み合わせたロードレベリング電源等の様々な用途に好適に用いることができるものである。

【 0 2 2 5 】

【実施例】

以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【 0 2 2 6 】

〔合成例 1〕 不飽和ポリウレタン化合物の合成

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器に、予め脱水した水酸基価 3 6 . 1 のエチレンオキシド (EO) / プロピレンオキシド (PO) ランダム共重合ジオール (但し、EO / PO = 7 / 3 (モル比)) 8 7 0 質量部と、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 1 0 7 . 4 質量部と、溶媒としてメチルエチルケトン 1 0 0 質量部を仕込み、8 0 °C で 3 時間攪拌、混合してイソシアネート基末端のポリウレタンプレポリマーを得た。

【 0 2 2 7 】

その後、反応器ごと 5 0 °C に冷却し、ベンゾキノン 0 . 3 質量部、ジブチル錫ラウレート 5 質量部、ヒドロキシエチルアクリレート 1 6 . 3 質量部、1, 4 - ブタンジオール 6 . 3 質量部を加えて、5 0 °C で 3 時間反応させた後、減圧下でメチルエチルケトンを除去し、不飽和ポリウレタン化合物を得た。

得られた不飽和ポリウレタン化合物について GPC で重量平均分子量を測定したところ、1 7, 3 0 0 と 6, 2 0 0 の分布を有することが認められた。

【 0 2 2 8 】

〔合成例 2〕 セルロース誘導体の合成

8 g のヒドロキシプロピルセルロース [モル置換度 (MS) = 4 . 6 5、日本曹達 (株) 製] を 4 0 0 mL のアクリロニトリルに懸濁させ、4 質量 % の水酸化ナトリウム水溶液 1 mL を加えて 3 0 °C で 4 時間攪拌した。

【 0 2 2 9 】

上記の反応混合液を酢酸を用いて中和した後、大量のメタノールに注加することでシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを得た。



## 【 0 2 3 0 】

不純物を取り除くためにシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースをアセトンに溶解し、透析膜チューブに充填し、イオン交換水を用いて透析精製を行った。透析中に析出するシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを採取し、乾燥した。

## 【 0 2 3 1 】

得られたシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを元素分析に供したところN%が7.3質量%であることが判明した。この値からヒドロキシプロピルセルロース中の水酸基のシアノエチル基によるキャップ率は94%であった。

## 【 0 2 3 2 】

〔合成例3〕 ポリグリシドール誘導体の合成

フラスコ内にグリシドール濃度が4.2mol/Lとなるように塩化メチレンを溶媒として仕込み、反応温度を-10℃にセットした。

## 【 0 2 3 3 】

触媒（反応開始剤）としてトリフルオロボレート・ジエチルエーテレート（ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ）を $1.2 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ になるように添加して、窒素ガス気流下、3時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、メタノールを添加して反応を停止させた。その後、メタノールと塩化メチレンを減圧下で蒸留除去した。

## 【 0 2 3 4 】

得られた粗製ポリマーを水に溶解して炭酸水素ナトリウムで中和した後、溶液をイオン交換樹脂（商品名：アンバーライト IRC-76；オルガノ株式会社製）を充填したカラムを通過させた。カラム通過後の溶液を5Cの濾紙で濾別し、濾液を減圧下で蒸留し、乾燥した。

## 【 0 2 3 5 】

得られた精製ポリグリシドールを0.1M食塩水を移動相とするゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）で分析し、ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量を測定したところ6250であった。また、広角エックス線回折により結晶性を評価したところ非晶質であり、室温での状態は軟質ペースト固体であった。

## 【 0 2 3 6 】

得られたポリグリシドール 3 質量部をジオキサン 2 0 質量部とアクリロニトリル 1 4 質量部に混合した。この混合溶液に水酸化ナトリウム 0. 1 6 質量部を 1 質量部の水に溶解した水酸化ナトリウム溶液を添加して、2 5℃で 1 0 時間攪拌した。反応終了後、混合液に 2 0 質量部の水を加え、次いでイオン交換樹脂（商品名：アンバーライト IRC-76；オルガノ株式会社製）を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に 5 0 質量部のアセトンを加え、不溶部分を濾別した。濾過した溶液を減圧濃縮し、粗製シアノエチル化ポリグリシドールを得た。

この粗製シアノエチル化ポリグリシドールをアセトンに溶解し、5 A の濾紙で濾過した後、水に沈殿させて析出した成分を集めた。このアセトン溶解、水に沈殿という操作を 2 回繰り返した後、5 0℃で減圧乾燥して精製シアノエチル化ポリグリシドールを得た。

#### 【0 2 3 7】

得られた精製シアノエチル化ポリグリシドールの赤外吸収スペクトルを測定したところ、水酸基の吸収は観察されず、総ての水酸基がシアノエチル基で置換されていることがわかった。また、広角エックス線回折により結晶性を評価したところ、室温で非晶質であった。更に、室温での状態は軟性ペースト固体であった。

#### 【0 2 3 8】

##### 〔合成例 4〕 ポリビニルアルコール誘導体の合成

攪拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール（平均重合度 5 0 0，ビニルアルコール分率 = 9 8 % 以上）1 0 質量部とアセトン 7 0 質量部を仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム 1. 8 1 質量部を水 2. 5 質量部に溶解した水溶液を徐々に加え、室温で 1 時間攪拌した。

この溶液にグリシドール 6 7 質量部をアセトン 1 0 0 質量部に溶かした溶液を 3 時間かけて徐々に添加し、5 0℃で 8 時間攪拌、反応させた。反応終了後、攪拌を止めるとポリマーが沈降してくるので、その沈降物を集めて水 4 0 0 質量部に溶解し、酢酸で中和した後、透析精製し、溶液を凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得た。収量は 2 2. 5 0 質量部であった。

## 【0239】

得られたPVAポリマー3質量部をジオキサン20質量部とアクリロニトリル14質量部に混合した。この混合溶液に水酸化ナトリウム0.16質量部を1質量部の水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を加えて、25℃で10時間攪拌した。

次に、イオン交換樹脂（商品名；アンバーライト IRC-76，オルガノ株式会社製）を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に50質量部のアセトンを加えて不溶部を濾別した。アセトン溶液を透析膜チューブに入れ、流水で透析した。透析膜チューブ内に沈殿するポリマーを集めて、再びアセトンに溶解して濾過し、アセトンを蒸発させてシアノエチル化された合成例1のPVAポリマー誘導体を得た。

得られたポリマー誘導体は、赤外吸収スペクトルにおける水酸基の吸収は確認できず、水酸基が完全にシアノエチル基で封鎖されている（封鎖率100%）ことが確認できた。

## 【0240】

〔合成例5〕 熱可塑性ポリウレタン系樹脂

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器に、予め加熱脱水したポリカプロラクトンジオール（プラクセル220N、ダイセル化学工業（株）製）64.34質量部と、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート28.57質量部とを仕込み、窒素気流下、120℃で2時間攪拌、混合した後、1,4-ブタンジオール7.09質量部を加えて、同様に窒素気流下、120℃にて反応させた。反応が進行し、反応物がゴム状になった時点で反応を停止した。その後、反応物を反応器から取り出し、100℃で12時間加熱し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して加熱をやめ、固体状のポリウレタン樹脂を得た。

## 【0241】

得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量（Mw）は $1.71 \times 10^5$ であった。このポリウレタン樹脂を $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OCO}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OCO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$  1リットルに支持塩として1モルの $\text{LiPF}_6$ を溶解した電解質溶液に20℃で2

4 時間浸漬することにより求めた膨潤率は 4 0 0 % であった。

【 0 2 4 2 】

〔実施例 1〕 高分子ゲル電解質 (1)

$C_2H_5-OCO_2-C_2H_4-OCO_2-C_2H_5$  に 6 フッ化リン酸リチウム ( $LiPF_6$ ) を 1. 4 3 m o l / k g 溶解し、電解質液を調製した。

この電解質液 7 0 質量部と合成例 1 の不飽和ポリウレタン化合物 2 0 質量部とメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (オキシエチレンユニット数 = 9) 1 0 質量部、更にアゾビスイソブチロニトリル 0. 5 質量部を加え、高分子電解質溶液を得た。

得られた高分子電解質溶液を膜厚が 3 0  $\mu m$  になるようにドクターブレードで塗布した後、恒温器を用いて 8 0  $^{\circ}C$  で 1 時間加熱し、硬化させて実施例 1 の高分子ゲル電解質を作成した。

【 0 2 4 3 】

〔実施例 2〕 高分子ゲル電解質 (2)

実施例 1 において、 $C_2H_5-OCO_2-C_2H_4-OCO_2-C_2H_5$  の代わりに  $C_2H_5-OCO_2-C_2H_4-OCO_2-C_2H_5$  / ジエチルカーボネート = 1 / 1 (容量比) を用いる以外は実施例 1 と同様にして高分子電解質溶液を作成し、同様に硬化させて実施例 2 の高分子ゲル電解質を得た。

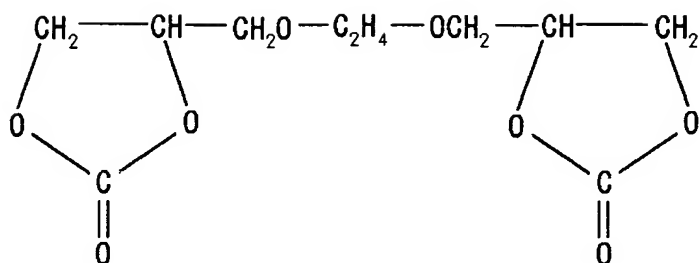
【 0 2 4 4 】

〔実施例 3〕 高分子ゲル電解質 (3)

実施例 1 において、 $C_2H_5-OCO_2-C_2H_4-OCO_2-C_2H_5$  の代わりに、下記式で示される化合物を用いる以外は実施例 1 と同様にして高分子電解質溶液を作成し、同様に硬化させて実施例 3 の高分子ゲル電解質を得た。

【 0 2 4 5 】

【化 2 0】



【0 2 4 6】

〔実施例 4〕 高分子ゲル電解質（4）

実施例 1 で調製した電解質液 7 0 質量部に、合成例 2 のセルロース誘導体 3 質量部と合成例 1 の不飽和ポリウレタン化合物 1 8 質量部とメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシエチレンユニット数＝9）9 質量部、更にアゾビスイソブチロニトリル 0. 5 質量部を添加、混合して、高分子電解質溶液を得た。得られた高分子電解質溶液を膜厚が 3 0  $\mu$  m になるようにドクターブレードで塗布した後、恒温器を用いて 8 0  $^{\circ}$  C で 1 時間加熱し、硬化させて実施例 4 の高分子ゲル電解質を作成した。

【0 2 4 7】

〔実施例 5〕 高分子ゲル電解質（5）

実施例 4 において合成例 2 のセルロース誘導体の代わりに合成例 3 のポリグリシドール誘導体を用いる以外は実施例 4 と同様にして高分子電解質溶液を作成し、同様に硬化させて実施例 5 の高分子ゲル電解質を作成した。

【0 2 4 8】

〔実施例 6〕 高分子ゲル電解質（6）

実施例 4 において合成例 2 のセルロース誘導体の代わりに合成例 4 のポリビニルアルコール誘導体を用いる以外は実施例 4 と同様にして高分子電解質溶液を作成し、同様に硬化させて実施例 6 の高分子ゲル電解質を作成した。

【0 2 4 9】

〔実施例 7〕 高分子ゲル電解質（7）

合成例 5 で得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂溶液を乾燥膜厚が 3 0  $\mu$  m とな

るようにドクターブレードにより塗布した後、120℃で2時間減圧乾燥し、ポリウレタン樹脂膜を作成した。

【0250】

$C_2H_5-OCO_2-C_2H_4-OCO_2-C_2H_5$  1リットルに対して電解質塩として1モルのフッ化リン酸リチウム ( $LiPF_6$ ) を溶解した電解質溶液に上記ポリウレタン樹脂膜を20℃で24時間浸漬し、実施例7の高分子ゲル電解質を製した。

【0251】

〔実施例8〕 高分子ゲル電解質(8)

実施例4において6フッ化リン酸リチウム ( $LiPF_6$ ) が1mol/kg溶解した $C_2H_5-OCO_2-C_2H_4-OCO_2-C_2H_5$ の代わりに、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを1mol/kg溶解した $C_2H_5-OCO_2-C_2H_4-OCO_2-C_2H_5$ を用いる以外は実施例4と同様にして高分子電解質溶液を作成し、同様に硬化させて実施例8の高分子ゲル電解質を作成した。

【0252】

〔比較例1〕 高分子ゲル電解質(9)

実施例4において $C_2H_5-OCO_2-C_2H_4-OCO_2-C_2H_5$ の代わりに、エチレンカーボネート/ジエチレンカーボネート=50/50(容量比)を用いる以外は実施例4と同様にして高分子電解質溶液を作成し、同様に硬化させて比較例1の高分子ゲル電解質を作成した。

【0253】

得られた各高分子ゲル電解質について、下記方法により燃焼試験、イオン導電率の測定を行った。結果を表1に示す。

【0254】

〈燃焼試験〉

各高分子電解質溶液を幅1.5cm、長さ30cm、厚さ0.04mmのセパレータ用マニラ紙に5分間浸漬し、マニラ紙から滴る液を拭った後、恒温器を用いて80℃で1時間加熱し、マニラ紙を媒体とした高分子ゲル電解質(膜)を得た。得られた高分子ゲル電解質を5cm間隔においた支持針の上に刺して水平に

固定し、無風状態の中で高分子ゲル電解質の一端をライターで着火し、自然消火するのを待った。その際の高分子ゲル電解質膜の燃焼長さ (cm) 及び燃焼速度 (cm/sec) を測定した。結果は各々 3 回ずつ測定してその平均値で表わした。

【0255】

＜イオン導電率＞

得られた各高分子ゲル電解質を 30  $\mu$ m のギャップを有する銅板 2 枚の間に挟み込んで、交流インピーダンス法で -10℃ と 25℃ とのイオン導電率を測定した。

【0256】

【表 1】

	燃焼長 (cm)	燃焼速度 (cm/sec)	イオン導電率 (mS/cm)	
			-10℃	25℃
実施例 1	0.8	0.2	1.3	3.8
実施例 2	2.5	0.4	1.1	3.5
実施例 3	1.0	0.3	1.1	3.5
実施例 4	0.8	0.2	1.8	4.4
実施例 5	0.7	0.2	2.2	4.7
実施例 6	0.8	0.2	2.0	4.5
実施例 7	0.6	0.2	2.7	4.4
実施例 8	0.6	0.2	1.2	4.2
比較例 1	30	0.8	0.8	3.1

【0257】

〔実施例 9〕 二次電池

＜正極の作製＞

正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$  90 質量部と、導電材としてケッチェンブラック 6 質量部と、合成例 5 の熱可塑性ポリウレタン樹脂 8 質量% N-メチル-2-ピロリドン溶液とを攪拌、混合し、ペースト状の正極用バインダー組成物を得た。この正極用バインダー組成物をアルミニウム箔上に、乾燥膜厚が 100  $\mu$ m と

なるようにドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥して、正極を作製した。

#### 【0258】

##### ＜負極の作製＞

負極活物質としてMCMB（MCMB 6-28；大阪ガスケミカル（株）製）94質量部と、合成例5の熱可塑性ポリウレタン樹脂8質量% N-メチル-2-ピロリドン溶液とを攪拌、混合し、ペースト状の負極用バインダー組成物を得た。この負極用バインダー組成物を銅箔上に、乾燥膜厚が100  $\mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥して、負極を作製した。

#### 【0259】

得られた正極と負極とを用いて、セパレータ基材（PP/PE/PPの3層構造膜）を正負極間に介在させて、この電池構造体をアルミニウムラミネート外装袋に挿着した後、ラミネート外装袋内部を減圧し、ラミネート材と電池構造体とを密着させた後、ニードルで通した穴から実施例4の高分子電解質溶液を注液し、ラミネートを封止後、反応硬化を目的として80℃で1時間加熱し、図1に示した実施例9のラミネート型二次電池を作成した。なお、図1中1は正極集電体、2は負極集電体、3は正極、4は負極、5はセパレータ、6はタブ、7はラミネート外装袋をそれぞれ示す。

#### 【0260】

この実施例9のラミネート型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、電流密度0.5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流で50サイクルの充放電試験を行った。

充放電試験終了後のラミネート型二次電池には、電解液の漏液、ガスの発生による電池パックの膨れは認められず、また、50サイクル前後で容量の変化はなく、サイクル劣化は生じなかった。

#### 【0261】

##### 〔実施例10〕 電気二重層キャパシタ（1）

##### ＜分極性電極の作製＞



活性炭（MSP15、関西熱化学（株）製）85質量部と、アセチレンブラック10質量部と、合成例5の熱可塑性ポリウレタン樹脂8質量%N-メチル-2-ピロリドン溶液とを攪拌、混合し、ペースト状の分極性電極用バインダー組成物を得た。この分極性電極用バインダー組成物をアルミニウム箔上に、乾燥膜厚が200 $\mu$ mとなるようにドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、分極性電極を作製した。

## 【0262】

得られた分極性電極を用いて、セパレータ基材（ポリテトラフルオロエチレン）を一对の分極性電極間に介在させて、この電池構造体をアルミニウムラミネート外装袋に挿着した後、ラミネート外装袋内部を減圧し、ラミネート材と電池構造体とを密着させた後、ニードルで通した穴から実施例8の高分子電解質溶液を注液し、ラミネートを封止後、反応硬化を目的として80℃で1時間加熱し、図1に示した実施例10のラミネート型電気二重層キャパシタを作成した。

## 【0263】

この実施例10のラミネート型電気二重層キャパシタについて充電時の上限電圧を2.5V、放電時の終止電圧を0Vに設定し、電流密度1.5mA/cm<sup>2</sup>の定電流で50サイクルの充放電試験を行った。

充放電試験終了後のラミネート型電気二重層キャパシタには、電解液の漏液、ガスの発生によるキャパシタパックの膨れは認められず、また、50サイクル前後で容量の変化はなく、サイクル劣化は生じなかった。

## 【0264】

〔実施例11〕 電気二重層キャパシタ（2）

## ＜活性炭の製造＞

石油の分解残渣油を熱処理して得たメトラー軟化点285℃のメソフェーズピッチを幅2mmのスリット中に直径0.2mmの紡糸孔を一行に1,000個有する口金を用いてメルトブロー紡糸してピッチ繊維を製造した。

## 【0265】

この紡出されたピッチ繊維を捕集部分が35メッシュのステンレス製金網で構成されたベルトの背面から吸引してベルト上に捕集した。得られたピッチ繊維の

マット状物を空气中で平均昇温速度4℃/分で不融化处理を行い不融化繊維を得た。この不融化繊維を、窒素ガス中で700℃で炭化处理を行った後、高速回転ミルで平均粒径25 μmになるように粉碎（ミルド化）した。

## 【0266】

この炭素繊維ミルドに質量比で2～4倍の水酸化カリウムを加え、均一に混合し、700℃で2～4時間、窒素雰囲気下でアルカリ賦活処理を行った。次いで、常温まで冷却した後、反応物をイソプロピルアルコール中に投入し、中性になるまで水洗し、乾燥した。

## 【0267】

その後、乾燥した炭素質材料をボールミルで粉碎して、累積平均粒径が2.4 μmの活性炭を製造した。この活性炭の10 Å以上の細孔の容積が70%であり、BET比表面積は90 m<sup>2</sup>/gであった。

## 【0268】

## ＜分極性電極の作製＞

得られた活性炭85質量部と、アセチレンブラック10質量部と、合成例5の熱可塑性ポリウレタン樹脂8質量%N-メチル-2-ピロリドン溶液とを攪拌、混合し、ペースト状の分極性電極用バインダー組成物を得た。この分極性電極用バインダー組成物をアルミニウム箔上に、乾燥膜厚が200 μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、分極性電極を作製した。

## 【0269】

得られた分極性電極を用いて、セパレータ基材（ポリテトラフルオロエチレン）を一对の分極性電極間に介在させて、この電池構造体をアルミニウムラミネート外装袋に挿着した後、ラミネート外装袋内部を減圧し、ラミネート材と電池構造体とを密着させた後、ニードルで通した穴から実施例8の高分子電解質溶液を注液し、ラミネートを封止後、反応硬化を目的として80℃で1時間加熱し、図1に示した実施例11のラミネート型電気二重層キャパシタを作成した。

## 【0270】

この実施例11のラミネート型電気二重層キャパシタについて充電時の上限電

圧を 2.5 V、放電時の終止電圧を 0 V に設定し、電流密度  $1.5 \text{ mA/cm}^2$  の定電流で 50 サイクルの充放電試験を行った。

充放電試験終了後のラミネート型電気二重層キャパシタには、電解液の漏液、ガスの発生によるキャパシタパックの膨れは認められず、また、50 サイクル前後で容量の変化はなく、サイクル劣化は生じなかった。

【0271】

以上の結果から、本発明の高分子ゲル電解質は、薄膜強度、温度特性が良好であり、かつ高イオン導電性の優れた特性を有し、この高分子ゲル電解質を二次電池や電気二重層キャパシタに用いた場合、良好な物性を示すことが認められる。

【0272】

【発明の効果】

本発明によれば、高容量、高電流で作動でき、使用温度範囲が広く、高い安全性を有し、特にリチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池などとして好適な二次電池を得ることができる。

【0273】

また、本発明によれば、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、使用温度範囲が広く、安全性に優れた電気二重層キャパシタを得ることができる。

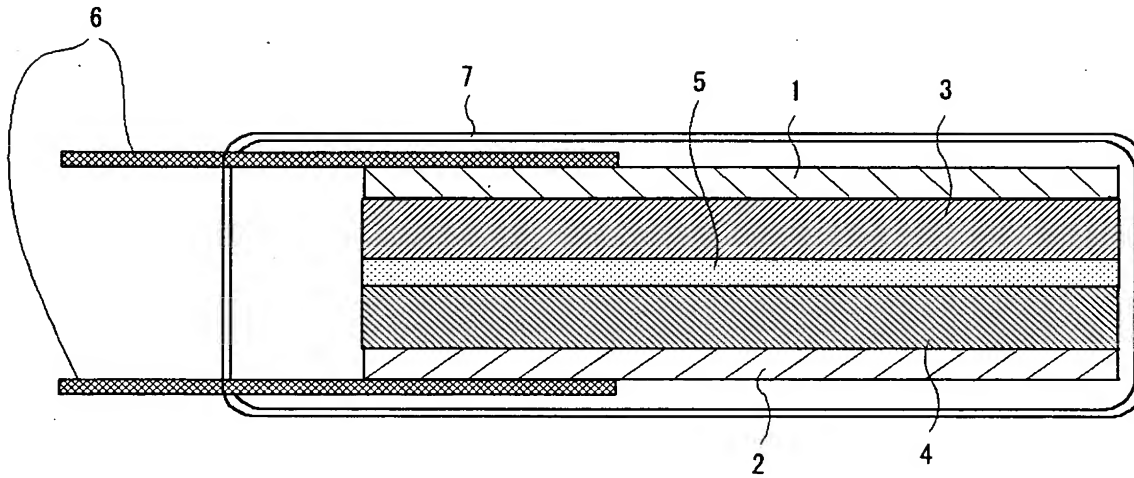
【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のラミネート型二次電池又は電気二重層キャパシタを示した断面図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 分子内にカーボネート構造を2個以上有する可塑剤と電解質塩とを含む電解液と、マトリックス高分子とを含有することを特徴とする高分子ゲル電解質、この高分子ゲル電解質を用いた二次電池及び電気二重層キャパシタ。

【効果】 本発明によれば、高容量、高電流で作動でき、使用温度範囲が広く、安全性に優れた特にリチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池などとして好適な二次電池を得ることができる。また、本発明によれば、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、使用温度範囲が広く、安全性に優れた電気二重層キャパシタを得ることができる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004374]

1. 変更年月日 1993年 3月30日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号  
氏 名 日清紡績株式会社